

Jaqueline Nicolini

**Avaliação do impacto ambiental de solos de área experimental da Embrapa
Clima Temperado onde foram aplicados subprodutos do xisto da Petrobras-SIX
como condicionadores de solo**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná para obtenção do grau de Doutor em Química – Área de Concentração Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich (DQ – UFPR)

Coorientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade (IQ – UFBA)

Coorientador: Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado (DQ – FURB)

Coorientador estrangeiro: Prof. Dr. Fritz Hartmann Frimmel (Instituto Tecnológico de Karlsruhe – Alemanha - KIT)

CURITIBA

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

AValiação DO IMPACTO AMBIENTAL DE SOLOS DE ÁREA EXPERIMENTAL DA
EMBRAPA CLIMA TEMPERADO ONDE FORAM APLICADOS SUBPRODUTOS DO
XISTO DA PETROBRAS-SIX COMO CONDICIONADORES DE SOLO

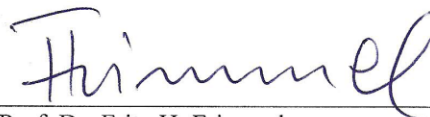
por

JAQUELINE NICOLINI


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



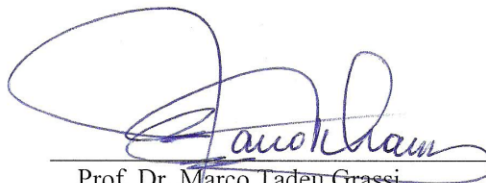
Orientador: Prof. Dr. Antonio Sávio Mangrich
Dep. de Química – UFPR



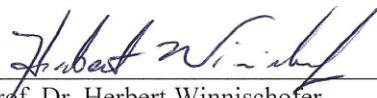
Prof. Dr. Fritz H. Frimmel
Karlsruhe Institute of Technology - KIT



Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira
Dep. de Química – UFBA



Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 02 de março de 2011.

DEDICATÓRIA

À minha família – meus pais e meu irmão – que sempre estiveram ao meu lado me apoiando, confortando e incentivando. Sei que se não fosse minha família, eu não estaria hoje aqui, não estaria escrevendo estas linhas e não seria quem hoje sou.

AGRADECIMENTOS

São muitas as pessoas que tenho para agradecer, mas o espaço que me resta aqui é muito curto para agradecer a todas como merecem. Muitas pessoas, eu não me canso de agradecer e expressar o quanto elas foram são e serão importantes durante meu doutorado, na minha formação e na minha vida. Mas brevemente, eu posso dizer:

OBRIGADA:

Primeiramente e especialmente: DEUS

Minha família

Meus amigos e colegas

Ao grupo LACAUT/UFPR, especialmente a Lillian, Mitsuka e ao prof. Yamamoto

Ao grupo LAMIR/UFPR, especialmente a Elisiane, Rodrigo, José Eduardo e ao prof. José Manoel

Ao grupo LEQ/UFPR, especialmente ao prof. Haroldo

Ao grupo do IQ/UFBA, especialmente Lilliane, Eliane e profs. Jailson, Wilson e Pedro Afonso

Ao grupo do Instituto Engler-Bunte – Karlsruhe, Alemanha: Obrigada A TODOS!!!! Especialmente à

Dunja, Axel, Carolin, Markus, Frau Abbt-Braun e prof. Frimmel

Às pessoas que compõe a UFPR e o Departamento de Química: professores, colegas, amigos e

especialmente ao secretário do PPGQ Marcelino Câmara

CAPES/CNPq/DAAD pela bolsa de estudos no Brasil e na Alemanha

EMBRAPA e PETROBRAS

Meus orientadores: Profs. Drs. Antonio Salvo Mangrich, Jailson Bittencourt de Andrade, Vanderlei

Gageiro Machado e Fritz Hartmann Frimmel

Aos meus colegas e amigos de laboratório o nosso famoso LabPPAm. Pessoas estas que convivi e que

sempre vou lembrar com carinho:

Ademar, Ana, Alessandra, Betânia, Cristiane Fukamachi, Cristiane Aoki, Edivaltrys, Elvio, Estela,

Francielle, Ingrid, Josélia, Karen, Keller, Lillian, Marcelle, Rafael, Silvio, Telma, Valentim, Wellington

e profs.: Mangrich e Iara.

Enfim, obrigada a todos!

EPÍGRAFE

“Não sei o que possa parecer diante do mundo, mas tenho a impressão de haver sido um menino, jogando na praia e divertindo-me, de vez em quando encontrando uma pedra mais suave ou uma concha mais bonita que o normal, enquanto o grande oceano da verdade encontrava-se diante de mim por descobrir”.

Isaac Newton

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo de subprodutos do xisto e de solos em que estes materiais foram adicionados como condicionadores, permitindo o uso de materiais alternativos de baixo custo que sejam eficientes agronomicamente (avaliando os nutrientes disponibilizados às plantas) e que não provoquem riscos ambientais (determinando os compostos orgânicos poliaromáticos prioritários – 16 HPAs – definidos pela Agência de Proteção Ambiental Americana – US-EPA). As amostras minerais estudadas foram o xisto bruto (XB), finos de xisto (FX), xisto retortado (XR) e calcário de xisto (CX). Dentre essas 4 amostras, o XR, quando armazenado em pilhas, foi coletado em duas áreas distintas: na superfície da pilha de armazenamento (XRsup) e no interior da pilha de armazenamento (XRint). Todas essas 5 amostras foram caracterizadas e foi determinada a distribuição dos 16 HPAs em cada amostra quanto à concentração, níveis ambientais aceitáveis, principalmente pela US-EPA e pelas normas brasileiras (NBR, CETESB e ANVISA), que tratam da legislação para HPAs em testes de lixiviação, em solos agrícolas, águas subterrâneas e água potável. Quanto as amostras de solo estudadas elas foram coletadas em 6 diferentes áreas, onde as concentrações dos subprodutos do xisto (XR, FX e CX) foram diversas e com adições em diferentes anos (2005 e 2006). O mesmo enfoque aplicado aos subprodutos do xisto quanto à presença de nutrientes e de HPAs foi realizado nestas áreas. Desta forma, o texto é apresentado em quatro etapas sendo que na primeira etapa foram estudados o xisto e seus derivados, sendo estes, analogamente, bons exemplos de solos em diferentes estágios de intemperismo. Os resultados indicaram interação entre óxidos de ferro e HPAs em amostras ambientais e que devido aos resultados deste trabalho, sugere-se a adição do XR, armazenados em pilhas rasas, aos solos, para favorecer a degradação dos HPAs. A segunda etapa desta tese forneceu perspectivas sobre o padrão de distribuição de HPAs nos solos em que foram adicionados subprodutos do xisto como fertilizantes. Os resultados indicam que os HPAs, com dois, três e quatro anéis aromáticos apresentam as maiores contribuições. Ao serem comparadas as concentrações de HPAs extraídos com os níveis considerados seguros ambientalmente, definidos pelo CETESB e pela US-EPA estes atendem à legislação, estando abaixo dos limites máximos permitidos. Na terceira etapa foi analisado o comportamento e o movimento dos HPAs em água para avaliar o impacto ambiental destas espécies orgânicas em águas subterrâneas, onde se observou que as concentrações determinadas estão abaixo nos limites estabelecidos pela legislação ambiental e sem também apresentar inibição nos ensaios realizados com a bactéria *Vibrio fischeri*. Por fim, investigou-se a solubilização e disponibilização de nutrientes nos solos em que os subprodutos do xisto foram adicionados, bem como nos subprodutos puros. Observamos que as concentrações dos nutrientes solubilizados contribuem na fertilidade do solo, influenciando em bons efeitos agrônômicos. Todos os resultados foram obtidos principalmente utilizando cromatografia gasosa associada à espectroscopia de massas (CG-MS) (para estudos dos HPAs) e de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (para estudos dos nutrientes). Outras técnicas também forneceram importantes contribuições e serão descritas no decorrer deste trabalho.

Palavras-chave: hidrocarbonetos poliaromáticos, cromatografia gasosa, nutrientes em solo, subprodutos do xisto.

ABSTRACT

This thesis presents the study of oil shale byproducts and soils with these materials were added as fertilizer, allowing the use of alternative materials with low cost, efficient agronomic (assessing the dissolved nutrients to plants) and without provoke environmental hazards (being certain priority polycyclic aromatic organic compounds - 16 PAHs - as defined by the U.S. Environmental Protection Agency - U.S. EPA). The samples studied were row oil shale (ROS), powdered oil shale (POS), oil shale retorted (OSR) and dolomitic limestone (DLS). Among these 4 samples, the OSR is stored in piles, and from this pile were collected samples from two different areas: from surface of storage pile (OSRsur) and from inside of storage pile (OSRins). All these 5 samples were characterized chemically and were determined the distribution of 16 PAHs in each sample as the concentration considered normal in environmental levels, mainly by US-EPA and by Brazilian standards (NBR and CETESB) defining the legislation to PAHs in agricultural soils, groundwater and leaching tests. The soil samples studied were collected in 6 different areas, with different concentrations of the byproducts added (OSR, POS and DLS) in different years (2005 and 2006). The same approach applied to oil shale byproducts concerning the presence of nutrients and PAHs in these soil areas were conducted. Thus, the researches have been done in four stages. In the first stage we studied the oil shale and its derivatives, which are good examples of these soils at different stages of weathering. The results indicated interaction between iron oxides and PAHs in environmental samples. Due the results of this work, we suggest the addition of Brazilian oil shale byproduct to soils dispersed in shallow piles, to favor degradation of PAHs. The second stage of this thesis has provided insights into the distribution pattern of PAHs in the soil in which the oil shale byproducts were added as fertilizers. The results indicate that PAHs with two, three and four aromatic rings have the highest contributions. When comparing the concentrations of PAHs extracted with levels considered safe environmentally, defined by US-EPA and Cetesb the values meet legislation. In the third stage we analyzed the behavior and movement of PAHs in water to assess the environmental impact of these organic compounds in groundwater with concentrations also meeting legislation and without inhibition using test with *Vibrio fischeri* bacterium. At last, we investigated the solubility and availability of nutrients in soil in which the oil shale byproducts were added, and also from the pure byproducts. We observed that dissolved nutrients concentrations contributing with soil fertility, and acting like good agronomic effects. All results were obtained mainly from gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) (for studies of PAHs) and atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) (for nutrients studies). Other techniques have also provided important contributions and will be described in this thesis.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, gas chromatography, soil nutrients, oil shale byproducts.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Foto da mina de xisto betuminoso em São Mateus do Sul, Paraná.	19
FIGURA 2. Área superficial (%) para rochas carbonatadas e para rochas de xisto em diferentes zonas climáticas. ■ rochas de xisto betuminoso, □ rochas de carbonatos	20
FIGURA 3. Representação do processo de retortagem	21
FIGURA 4. Estruturas químicas dos 16 HPAS prioritários e do surrogate Me-NAP utilizados neste trabalho.	30
FIGURA 5. Mapa da localização da área de coleta das amostras (São Mateus do Sul – PR).	41
FIGURA 6. Área experimental da embrapa onde as amostras foram coletadas. (a) e (b) preparo do solo para plantio; (c) e (d) área de cultivo de aveia; (e) e (f) área de cultivo de milho e aveia.	42
FIGURA 7. Cromatograma da mistura padrão contendo os 16 HPAS em concentração de 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ utilizando análise de CG-MS, sendo eles: 1. naftaleno, 2. acenaftileno, 3. acenafteno, 4. fluoreno, 5. fenantreno, 6. antraceno, 7. fluoranteno, 8. pireno, 9. benzo(a)antraceno, 10. criseno, 11. benzo(b)fluoranteno, 12. benzo(k)fluoranteno, 13. benzo(a)pireno, 14. indeno(1,2,3-cd)pireno, 15. dibenzo(a, h)antraceno e 16. benzo(ghi)perileno.	49
FIGURA 8. Cinética de recuperação do surrogate Me-NAP expresso em concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$) e porcentagem (%) versus o tempo de contato solo/solvente (em minutos).	52
FIGURA 9. Procedimento de divisão das amostras utilizando divisor rotacional.	55
FIGURA 10. Sistema de lixiviação em batelada.	55
FIGURA 11. Sistema de uma coluna de lixiviação.	56
FIGURA 12. Difrátograma de raios X das amostras de XB, FX, CX, XRsup e XRint. símbolos: (Q) quartzo; (P) pirita; (Go) goetita; (He) hematita; (A) albita; (K) caulinita	59
FIGURA 13. HPAS identificados nas amostras de XB, FX, XRsup, XRint e CX usando técnica de GC-MS	60
FIGURA 14. Espectros de UV-VIS para as amostras líquidas de XB, FX, XRsup, XRint e CX dos extratos de diclorometano após a extração de ultrassom na faixa espectral de 200-800 nm.	61
FIGURA 15. Segunda derivada dos espectros de DRUV-VIS a partir da equação de Kubelka-Munk para análise das amostras de XB, FX, CX, XRsup e XRint. (a) antes do processo de extração dos HPAS por ultrassom com CH_2Cl_2 . (b) após a extração por ultrassom com CH_2Cl_2	64
FIGURA 16. Testes de recuperação de HPAS utilizando □ hexano, ☒ CH_2Cl_2 e a mistura de solventes ■ CH_2Cl_2 :hexano, 1:1, analisados a partir de amostras em que foram adicionados 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ de HPAS como surrogate em amostras de solo.	68
FIGURE 17. Concentração média determinada para cada HPA em solos a diferentes profundidades e para todos os subprodutos do xisto em estudo (nem todos os HPAS foram determinados em todas as amostras). 76	

FIGURA 18. Porcentagem de composição dos hpas em dois, três, quarto, cinco e seis anéis em amostras de solo nas profundidades de 0-5 cm, 5-10 cm e 10-20 cm e XB, FX, XR, CX.	77
FIGURA 19. Razão entre Phen/Ant vs Fluo/Pyr.	79
FIGURA 20. Inibição bacteriana máxima ($40,5 \mu\text{g L}^{-1}$) em diluição 1:1 (v/v) (expresso em porcentagem) para as amostras estudadas. o gráfico inserido apresenta o comportamento da inibição bacteriana para a amostra XR com o valor de EC_{50}	83
FIGURA 21. Distribuição da concentração dos 16 HPAS para os três métodos de extração (a) extração por ultrassom (b) teste de lixiviação em batelada (c) teste de lixiviação em coluna.	86
FIGURA 22. Variação das concentrações de COT (mg L^{-1}) em função da razão L/S (L kg^{-1}).	88
FIGURA 23. Comportamento da lixiviação do NAP ($\mu\text{g L}^{-1}$) e COT (mg L^{-1}) da amostra S5 Em função do aumento da razão L/S (L kg^{-1}).	89
FIGURA 24. Comparação do comportamento do boro e do zinco a partir dos testes de lixiviação em batelada realizados em laboratório. para orientação, são dados os valores limites para as concentrações dos eluatos de acordo com a legislação vigente definida para águas subterrâneas pela CETESB, para água potável pela anvisa (MS 518/2004) e de acordo com a resolução do CONAMA (357/2005) para lançamento de efluentes em água doce.	93
FIGURA 25. Valores de pH a partir dos eluatos coletados nos testes de lixiviação em coluna das amostras de solo e subprodutos de xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}).	96
FIGURE 26. Valores de condutividade elétrica a partir dos eluatos coletados nos testes de lixiviação em coluna das amostras de solo e subprodutos de xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}).	97
FIGURA 27. Comparação entre a concentração de solubilização dos metais Ca^{2+} e Mg^{2+} nas amostras de subprodutos do xisto e solo em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.	98
FIGURA 28. Comparação entre a concentração de solubilização dos metais K^{+} e Na^{+} nas amostras de subprodutos do xisto e solo em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.	99
FIGURA 29. Comparação entre a concentração de B solubilizado nos eluatos das amostras de solo e subprodutos do xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.	100
FIGURA 30. Comparação entre a concentração de Si solubilizada nos eluatos das amostras de solo e subprodutos do xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.	101
FIGURA 31. Comparação entre a concentração de S solubilizado nos eluatos das amostras de solo e subprodutos do xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.	101
FIGURA 32. Comparação entre a concentração de Al solubilizado nos eluatos das amostras de solo e subprodutos do xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.	102

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Constituintes minerais do xisto betuminoso e seus respectivos comprimentos de onda em espectroscopia de FTIR	24
TABELA 2. Propriedades físicas dos 16 HPAS prioritários definidos pela US-EPA	31
TABELA 3. Valores máximos permitidos para os 15 países membros da União Européia quanto a concentração de hpas em sedimentos e resíduos inertes (em mg kg ⁻¹)	32
TABELA 4. Formas de absorção dos nutrientes e quantidade requerida dos mesmos no cultivo de milho ...	34
TABELA 5. Mobilidade comparada dos nutrientes aplicados nas folhas. em cada grupo os elementos aparecem em ordem decrescente	35
TABELA 6. Descrição agronômica dos tratamentos aplicados nas amostras solo coletado	43
TABELA 7. Resultados de FRX: comparação da composição dos subprodutos do xisto em termos de óxido de alguns importantes elementos químicos antes e depois da extração de HPAS com diclorometano	62
TABELA 8. Parâmetros de RPE obtidos a partir da análise dos subprodutos do xisto antes e após a extração de HPAS	66
TABELA 9. 16 HPAS prioritários, determinados em amostras de solo e de subprodutos do xisto.....	67
TABELA 10. Concentrações dos HPAS analisadas a partir dos eluatos utilizando a mistura CH ₂ Cl ₂ :hexano (1:1) das amostras de solo e subprodutos do xisto com desvio padrão.....	70
TABELA 11. Concentração de HPAS extraídos usando a mistura de solvente CH ₂ Cl ₂ : hexano (1:1) como solvente extrator e os limites máximos estabelecidos pela legislação	74
TABELA 12. Distribuição granulométrica (%) das amostras de solo e dos subprodutos do xisto	80
TABELA 13. Propriedades dos 16 HPAS determinados por CG-MS	80
TABELA 14. Concentração de HPAS obtidas através de extração ultrassônica e testes de lixiviação em batelada e em coluna com razão L/S = 10	84
TABELA 15. Concentração total (Σ PAH) determinada utilizando solvente orgânico (mg kg ⁻¹) e lixiviação em água (µg L ⁻¹) e valores limite.....	87
TABELA 16. Elementos selecionados, boro e zinco, determinados nas amostras sólidas	90
TABELA 17. Médias e desvio padrão para as concentrações das soluções de lixiviação das amostras de solo e subprodutos do xisto	91
TABELA 18. Médias e desvio padrão para as soluções de lixiviação das amostras de solo e subprodutos do xisto	94
TABELA 19. Médias e desvio padrão de alguns metais dissolvidos em teste de lixiviação em batelada para amostras de solo e de subprodutos do xisto	95

TABELA 20. Concentração total dos elementos dissolvidos nos eluatos usando testes de lixiviação em coluna na razão L/S 10	100
TABELA 21. Mobilidade de alguns metais em solo	102

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLO

ACE:	Acenafteno
ACY:	Acenaftileno
ANT:	Antraceno
BAA:	Benzo(a)antraceno
BAP:	Benzo(a)pireno
BBF:	Benzo(b)fluoranteno
BGP:	Benzo(ghi)perileno
BKF:	Benzo(k)fluoranteno
CETESB:	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CG-MS:	Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massa
CH ₃ CN:	Acetonitrila
CH ₂ Cl ₂ :	Diclorometano
CI:	Cromatografia Iônica
COT:	Carbono Orgânico Total (mg L ⁻¹)
CRY:	Criseno
CX:	Calcário de Xisto
DBA:	Dibenzo(a,h)antraceno
DIN:	<i>Deutsches Institut für Normung</i> = Instituto Alemão de Normas e Padronizações
DRIFTS:	Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho por Transformada de Fourier
DRUV-VIS:	Espectroscopia no Ultravioleta Visível de Reflectância Difusa
DRX:	Difração de Raios X (de pó)
EC-E:	<i>European Commission Environment</i> = Comissão Européia Ambiental
EMBRAPA:	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FLT:	Fluoranteno
FLU:	Fluoreno
FRX:	Fluorescência de Raios X
FX:	Finos de Xisto
ha:	hectare = 10 000 m ²
HPAs:	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
IAPAR:	Instituto Agrônômico do Paraná
IBAMA:	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICP-OES: Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

IND: Indeno(1,2,3-cd)pireno

L/S: Razão Líquido-Sólido

log K_{ow} : log do coeficiente de partição octanol e água

M: massa molar (g mol^{-1})

NAP: Naftaleno

NBR: Normas Brasileiras (designada pela ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas)

NIST: *National Institute of Standard and Technology* = Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

PETROBRAS: Companhia Brasileira de Pesquisa de Óleo e Gás

PETROSIX: Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto

PF: ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)

PHE: Fenantreno

P_{vap} : pressão de vapor (mmHg)

PYR: Pireno

REPAR: Refinaria Presidente Getúlio Vargas

RLO: Radical Livre Orgânico

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

RPE: Espectroscopia de Ressonância Paragmagnética Eletrônica

S1: Amostras de solo com tratamento agrônômico “número 1” (ver Tabela 6, p. 43)

S2: Amostras de solo com tratamento agrônômico “número 2” (ver Tabela 6, p. 43)

S3: Amostras de solo com tratamento agrônômico “número 3” (ver Tabela 6, p. 43)

S4: Amostras de solo com tratamento agrônômico “número 4” (ver Tabela 6, p. 43)

S5: Amostras de solo com tratamento agrônômico “número 5” (ver Tabela 6, p. 43)

S6: Amostras de solo com tratamento agrônômico “número 6” (ver Tabela 6, p. 43)

SA: solubilidade em água ($\mu\text{g L}^{-1}$)

SEMEI: Setor de Proteção ao Meio Ambiente

SFT: Super fosfato triplo – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

TCLM: Transferência de Carga do Ligante para o Metal

UN-SIX: Unidade Brasileira de Negócio de Industrialização do Xisto

US-EPA: *United States Environmental Protection Agency* = Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV-VIS: Espectroscopia no Ultravioleta Visível

XB: Xisto Bruto

XR: Xisto Retornado

XRint: Xisto Retornado Coletado no Interior da Pilha de Armazenamento

XRsup: Xisto Retornado Coletado na Superfície da Pilha de Armazenamento

ρ : concentração em amostras líquidas

$\rho\Sigma$: somatória da concentração em amostras líquidas = concentração total

w : concentração em amostras sólidas

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Um breve histórico sobre a extração do xisto.....	18
1.2. O processo de retortagem	20
<i>1.2.1. Preservação ambiental.....</i>	<i>22</i>
1.3. Composição do xisto	23
<i>1.3.1. Composição mineral e orgânica.....</i>	<i>23</i>
1.4. Xisto betuminoso (oil shale) no Brasil e no mundo	25
<i>1.4.1. Xisto betuminoso no Brasil.....</i>	<i>25</i>
<i>1.4.2. Xisto betuminoso no mundo.....</i>	<i>26</i>
1.5. Hidrocarbonetos poliaromáticos e o meio ambiente.....	29
1.6. Elementos disponíveis para as plantas.....	33
<i>1.6.1. Nutrientes</i>	<i>33</i>
<i>1.6.2. Metais traço.....</i>	<i>35</i>
<i>1.6.3. Fertilidade do solo e nutrientes</i>	<i>35</i>
1.7. Justificativa	38
1.8.1 Objetivos Gerais	40
1.8.2 Objetivos Específicos.....	40
2. SEÇÃO EXPERIMENTAL.....	41
2.1. Etapa 1 - Caracterização de subprodutos do xisto utilizados como condicionadores de solo para produção de alimentos e agroenergia	44
<i>2.1.1 Reagentes e amostras</i>	<i>44</i>
<i>2.1.2. Análises</i>	<i>45</i>
2.2. Etapa 2 - Hidrocarbonetos poliaromáticos em solos tratados com subprodutos da industrialização do xisto.....	48
<i>2.2.1. Coleta e preparo das amostras.....</i>	<i>48</i>
<i>2.2.2. Extração e recuperação</i>	<i>48</i>
<i>2.2.3 Separação e quantificação dos HPAS utilizando técnica de CG-MS.....</i>	<i>49</i>
2.3. Etapa 3 - Comportamento da lixiviação de hidrocarbonetos poliaromáticos em solos misturados com subprodutos do xisto como condicionadores de solo	50

2.3.1. Reagentes.....	50
2.3.2. Amostras	50
2.3.3. Testes de lixiviação em coluna e em batelada	51
2.3.4. Determinação dos hpas	51
2.3.4.1. Extração líquido líquido	51
2.3.4.2. Extração dos sólidos.....	51
2.3.4.3. Quantificação de hpas	52
2.3.5. Testes de toxicidade.....	53
2.3.6. Eficiência analítica da extração de hpas na presença de matéria orgânica natural	53
2.4. Etapa 4 – Disponibilização de nutrientes a partir de amostras de solo e subprodutos do xisto.....	54
2.4.1 Materiais	54
2.4.2. Procedimento para testes de lixiviação em batelada	54
2.4.3. Procedimento para testes de lixiviação em coluna	56
2.4.4. Análise dos eluatos por cromatografia iônica (ci), por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (icp-oes) e carbono orgânico total (cot)	57
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
3.1. Caracterização de subprodutos do xisto utilizados como condicionadores de solo para produção de alimentos e culturas da agroenergia	58
3.2. Hidrocarbonetos poliaromáticos em solos tratados com subprodutos da industrialização do xisto	66
3.3. Comportamento da lixiviação de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAS) em solos tratados com subprodutos do xisto como condicionadores.....	80
3.3.1 HPAS presentes na fase sólida, testes de lixiviação e toxicidade	81
3.4. Disponibilização de nutrientes a partir de amostras de solo e subprodutos do xisto.....	90
3.4.1. Comportamento de solubilização de nutrientes utilizando testes de lixiviação em batelada	90
3.4.2. Comportamento de solubilização de nutrientes utilizando testes de lixiviação em coluna	96
4. CONCLUSÃO	105
5. REFERÊNCIAS	107
ANEXO 1. INFORMAÇÕES ACADÊMICAS.....	123
ANEXO 2. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	124

1. INTRODUÇÃO

O folhelho betuminoso é uma rocha sedimentar que contém alto conteúdo de matéria orgânica (cerca de 140-280 g kg⁻¹), sob as formas de betume e querogênio, complexos orgânicos que se decompõe termicamente produzindo óleo, gás e enxofre, argila e outras estruturas inorgânicas complexas (SANTOS, 1975; PEREIRA et al., 2003; NICOLINI et al., 2010). Quando esta rocha é submetida a temperaturas elevadas, o folhelho betuminoso, também conhecido apenas como xisto betuminoso ou apenas xisto, libera óleo e gases, deixando um resíduo sólido contendo carbono. O xisto é considerado globalmente a maior fonte potencial de hidrocarbonetos. A fração clástica¹ consiste principalmente de grãos de quartzo muito pequenos e quantidades variadas dos argilominerais sericita, muscovita, clorita (ilita dominante) e plagioclásio. Todas essas formas inorgânicas apresentam teor acima de 50% de silício (PEREIRA et al., 2003; PETROBRAS).

O Brasil possui formações geológicas das quais podem ser extraídos o minério de xisto, tal como a formação de Maricá, localizada no Sul do Brasil, na chamada Bacia do Paraná (BORBA et al., 2004). A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica² muito grande e mede mais de 1 milhão de km² no Brasil, com mais adicionais 600 mil km² na Argentina, Paraguai e Uruguai (ARAÚJO, 2005). Existem formações de xisto também em outras áreas, denominadas de Xisto Terciário, localizadas no Vale do Paraíba (Estado de São Paulo), Xisto Cretáceo em Marau (Bahia, Alagoas e Ceará), Formação Codó-Maranhão e Xisto Permiano localizada na Formação Brígida Sagrada (Bahia), e ainda o Xisto Devoniano em Curuá (Pará, Amazonas e Amapá). No entanto, a Formação Irati, localizada no Sul do Brasil (SOUSA et al., 1997) merece destaque.

O xisto da formação geológica Irati contém, em volume, cerca de 7 % de óleo. Este óleo não é facilmente separado ou extraído por solventes comuns. Os métodos mais utilizados para separar o óleo da rocha são pirólise (retortagem), combustão ou liquefação (SANTOS, 1992). O xisto gera muitos subprodutos que poderiam ser usados em diversos segmentos industriais, tais como a produção de vidro, cimento e cerâmica (SANTOS et al., 2005). A rocha de xisto betuminoso é excelente matéria-prima para a produção de argila

¹ Fração clástica: Geologicamente, significa (1) ser constituído por fragmentos de outras rochas. (2) Formada de partículas minerais derivadas de intemperismo/erosão de rochas pré-existentes. Ex.: folhelhos, arenitos.

² Intracratônica: são áreas sedimentares cretáceas que tiveram sua origem e evolução controladas por reativações dos alinhamentos estruturais das rochas do período Pré-Cambriano.

expandida, utilizadas em concreto estrutural ou isolamento termo acústico (DAVANZO et al., 2004). A partir do xisto é possível extrair produtos orgânicos, tais como, nafta, gasolina, diesel, óleo combustível e gases, correspondentes aos derivados de poços de petróleo (PETROBRAS). As características desses produtos dependem da composição da matéria orgânica e inorgânica que compõe a formação geológica de onde foram retirados. No Brasil, a Petrobras, em parceria com a Embrapa, desenvolve projetos do uso dos minerais de xisto em produtos economicamente viáveis (PETROBRAS), bem como o uso do calcário dolomítico, que é uma rocha carbonatada, que pode ser encontrada na mina entre as duas camadas de xisto, e é utilizada na agricultura para corrigir a acidez do solo. No entanto, o processo de extração de petróleo e de gás gera alguns subprodutos como as *cinzas de xisto*, que são utilizadas como insumo à produção de cimento; a *torta oleosa*, utilizada como combustível alternativo sólido, análoga a madeira e ao carvão; os *finos de xisto*, que são utilizados como combustível e em indústria cerâmica e a *água de retortagem*, do processo de retortagem que é usada no desenvolvimento e produção de fertilizantes foliares e pesticidas (PETROBRAS).

1.1. Um Breve Histórico sobre a Extração do Xisto

A exploração do xisto nos Estados Unidos ocorreu no final do século XVIII. Os produtos obtidos eram querosene e óleo. No entanto, no Brasil, a primeira extração é datada da segunda metade do século XIX (1884), na Bahia. Depois de experiências no vale do Paraíba, Estado de São Paulo, em 1935, foi instalado uma fábrica em São Mateus do Sul (PR) começando a produzir 318 litros de óleo de xisto por dia (PETROBRAS). Atualmente Brasil (PETROBRAS), Austrália (BRADHURST et al., 1996), China (JIANG et al., 2007a) e Estônia (ARRO et al., 2003), por exemplo, tem unidades em atividade que realizam a exploração comercial dos recursos de xisto para a geração e produção de derivados análogos aos do petróleo e energia elétrica, através de termelétricas (PIMENTEL et al., 2006). O Brasil se destaca como tendo a mais avançada tecnologia, que começou a ser desenvolvida em 1949, quando o governo federal decidiu investigar a viabilidade econômica e o potencial de exploração dos produtos do xisto. Em 1950, a Comissão de Industrialização de Óleo de Xisto foi criada para estudar a viabilidade econômica deste recurso natural com construção de uma fábrica na cidade de Tremembé, em São Paulo, com capacidade de produção de 10 mil barris por dia de óleo de xisto. No entanto, após o desenvolvimento da Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto – Petrosix (UN-

SIX), pela Petrobras, entre os anos de 1957 e 1958, teve início o desenvolvimento do processo de transformação de xisto. Em 1972, o protótipo de usina Irati (IPI), localizada em São Mateus do Sul, estado do Paraná, começou a funcionar marcando a consolidação da tecnologia Petrobras.

Esta unidade está localizada sobre a maior reserva de xisto do Brasil, a Formação Irati, que abrange os estados de Mato Grosso do Sul, Goiás, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul indo além da fronteira com o Uruguai. A partir da Unidade de Industrialização do Xisto de São Mateus do Sul são extraídos, diariamente, 7 800 toneladas de xisto. Consequentemente há geração do subproduto sólido (chamado de xisto retornado) que representa de 80 a 90 % de todo o xisto bruto do processo de extração de petróleo. O xisto desta área de exploração é encontrado, nas minas, em duas camadas: a camada superior de xisto de 6,4 metros de espessura, com teor de óleo de 6,4 % e a camada inferior com espessura de 3,2 metros e teor de óleo de 9,1 %. Entre estas duas camadas existe a camada de rocha carbonatada, chamada de calcário dolomítico (PETROBRAS) (Figura 1). Em resumo, a rocha de xisto é uma fonte de matéria orgânica similar ao petróleo (JABER et al., 1998).



Figura 1. Foto da mina de xisto betuminoso em São Mateus do Sul, Paraná.

Di-Giovanni et al. (2002) apresentam as maiores bacias de xisto do mundo. Algumas delas têm área de superfície superior a 1 milhão de km². As cinco maiores são as bacias da Amazônia, na América do Sul (2 986 494 km²), do Mississippi, na América do

Norte (Estados Unidos) (1 449 007 km²), de Ob, na Rússia (1 420 693,3 km²), do Paraná, na América do Sul (1 322 434,8 km²) e de Mackenzie, na América do Norte (Canadá) (1 016 948,8 km²). Quando se compara a produção de material orgânico a partir de duas grandes formações geológicas, Di-Giovanni et al. (2002) compara as rochas de xisto com as rochas de carbonato, de acordo com a área superficial nas zonas climáticas de todo o mundo e verifica-se que as rochas de xisto são as que apresentam maior área superficial (Figura 2). Isso ilustra a vasta abrangência e presença de folhelhos por todo o mundo, inclusive no Brasil, país que apresenta clima temperado.

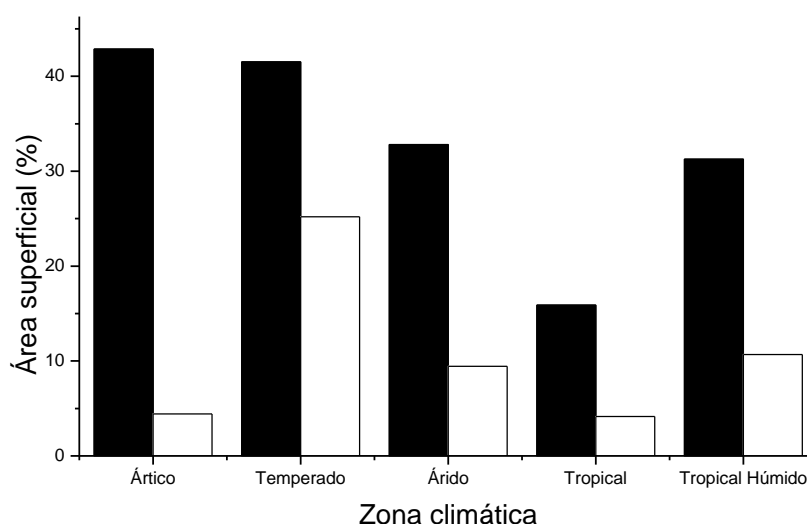


Figura 2. Área superficial (%) para rochas carbonatadas e para rochas de xisto em diferentes zonas climáticas. ■ Rochas de xisto betuminoso, □ Rochas de carbonatos (DI-GIOVANNI, et al., 2002).

As reservas de xisto são potenciais produtores de matéria orgânica, que podem gerar, por retortagem, uma grande quantidade de óleo, além de outros derivados de petróleo economicamente viáveis, que são gerados durante o processo de retortagem. Jiang et al. (2007a) avaliaram o uso do xisto na produção de electricidade e demonstraram uma proposta viável para o futuro da utilização do xisto betuminoso de Huadian (China), por exemplo. A idéia baseia-se no estado atual de energia e as características do xisto. Em seu artigo, Jiang et al. (2007a) apresentam informações sobre a distribuição das reservas de xisto betuminoso no mundo.

1.2. O Processo de Retortagem

O processo de retortagem[®] é descrito por Susin et al., (2002) e pela Petrobras (Figura 3).

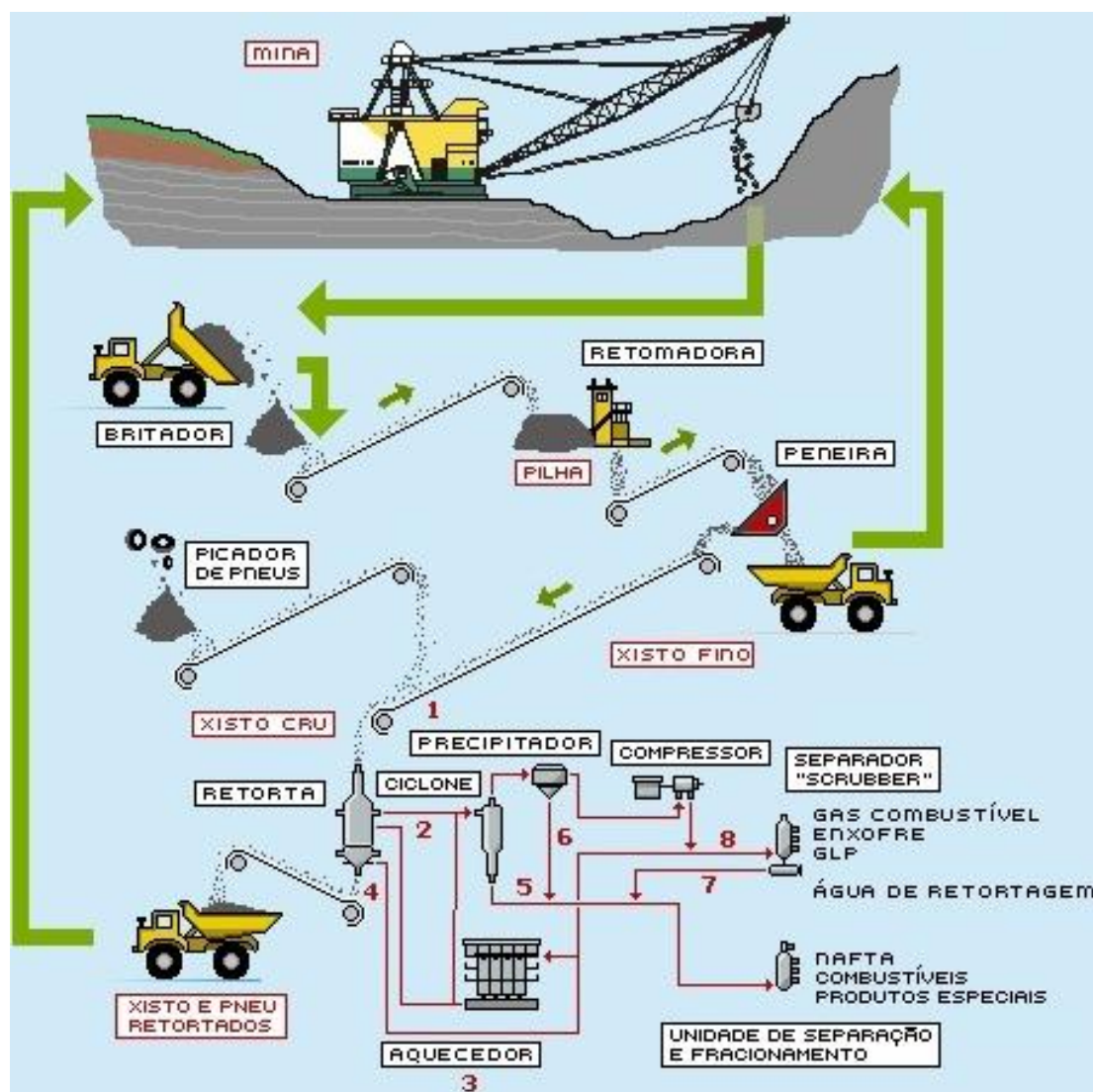


Figura 3. Representação do Processo de Retortagem

(Fonte: <http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/Petrosix/portugues/processo/index.asp>)

O xisto, após ter sido retirado da mina, vai para um britador para reduzir o tamanho dos fragmentos de rocha. O material britado é peneirado, produzindo-se, nesta etapa, o xisto a ser retortado (que fica na peneira) e os chamados finos de xisto (que passam na malha da peneira) que são devolvidos à mina. Estas rochas são colocadas dentro da retorta e passam pelo processo de pirólise, a uma temperatura em torno de 450 °C para remoção de óleo e gás (PETROBRAS; NICOLINI et al, 2010), a partir de matéria orgânica contida no interior da rocha. O calor para o processo de pirólise é fornecido por um fluxo de gás de alta temperatura, que vai para o sistema de retortagem e se mistura com uma segunda

corrente, injetada na base da retorta, que recupera o calor da retorta do xisto. Na zona de aquecimento e secagem, a massa de gás perde calor para o xisto, o que resulta na condensação de vapores de óleo na forma de gotículas, que saem da retorta, juntamente com os gases. Esses gases, juntamente com as gotículas de óleo passam por dois outros equipamentos: o precipitador eletrostático e o ciclone. Nesta etapa, o óleo pesado e as partículas sólidas arrastadas na etapa anterior são recolhidos. O gás, limpo das gotas de óleo pesado que foi condensado durante o processo de retortagem, passa por um compressor e é dividido em três correntes: (1) retornará para o fundo da retorta, (2) também retorna para a retorta após ser aquecido no interior da retorta, e (3) o gás produzido vai para um condensador onde o óleo leve é recuperado. Após o óleo leve ter sido recuperado, o gás é enviado para a estação de tratamento de gás para produzir gás combustível de xisto e à recuperação do LGX (gás liquefeito de xisto, semelhante ao GLP, Gás Liquefeito de Petróleo) e enxofre.

O óleo produzido é vendido diretamente para as indústrias e também é enviado para a REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas), localizada na cidade de Araucária. A nafta é processada pela REPAR para produzir gasolina. O GLX e o enxofre são vendidos diretamente às indústrias terceirizadas. Quando o procedimento de remoção de óleo e gás do xisto é concluído, o material rochoso agora denominado “xisto retortado”, é devolvido à área de mineração que é reabilitada ou ainda o xisto retortado é utilizado para produzir fertilizantes alternativos. Utilizando uma tecnologia única, licenciada pelo Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR) e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) a Petrobras/SIX recicla pneus durante o processo de retortagem, resultando deste material óleo, gás e enxofre. Esta tecnologia foi implantada em maio de 2001, e desde então, a SIX promoveu a reciclagem de mais de 9 milhões de pneus. Esta é outra forma da empresa contribuir na melhoria da qualidade de vida urbana. O volume de pneus adicionado corresponde a 5 % do volume total de xisto processado (PETROBRAS).

1.2.1. Preservação Ambiental

A Superintendência de Industrialização do Xisto (SIX) tem um órgão responsável pela preservação do meio ambiente chamado de Setor de Proteção do Meio Ambiente (SEMEI). Nas áreas de mineração, após o xisto ser extraído, os finos de xisto, os resíduos de britagem, o xisto retortado e os materiais estéreis da mineração voltam para a mesma

área. Depois disso, as áreas são cobertas com as camadas de solo e subsolo da nova frente de mineração. As áreas recuperadas do processo de mineração são reflorestadas com árvores nativas, tais como bracatinga, aroeira, mate, canafístula e pinheiro do Paraná. O SEMEI também controla o tratamento de efluentes líquidos e gasosos do processamento industrial. Em 1988, 110 000 m² de área foram recuperadas na área minerada, onde também foi implantado um projeto agropastoril bem como o cultivo de plantas, tais como, gramíneas e leguminosas (<http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/xisto.html>).

1.3. Composição do xisto

1.3.1. Composição mineral e orgânica

A análise térmica e a caracterização do xisto betuminoso provenientes da formação geológica Australiana Terciária indicam que o xisto apresenta um largo pico endotérmico entre 50 e 70 °C (BERKOVICH et al., 1998). Este pico está associado com a perda de umidade adsorvida na superfície. Através da decomposição térmica, verificou-se a presença dos minerais caulinita, esmectita, pirita, siderita e de querogênio como componentes prioritários (BERKOVICH et al., 1998). Em outras amostras de xisto, também provenientes da formação Terciária Australiana, através de difração raios X (DRX) comparado com análise termogravimétrica (TGA) e com espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT) indicam a presença dos minerais esmectita, ilita, quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, gipsita, anatásio, carbonatos de Ca e Mg e siderita (BHARGAVA et al., 2005). A Tabela 1 apresenta alguns constituintes minerais do xisto betuminoso e os respectivos comprimentos de onda observados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (AL-OTOOM et al., 2005, YOFFE et al., 2002, FERNANDES-MACHADO e MIOTTO-BIGATÃO, 2005; HAN et al., 2006a; JIANG et al., 2007b). A análise de xisto através de fluorescência de raios X (XRF) indicou a presença dos óxidos SiO₂ e CaO como majoritários, seguidos da presença dos óxidos Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, SO₃ e P₂O₅ e dos óxidos minoritários TiO₂ and K₂O (FERNANDES-MACHADO e MIOTTO-BIGATÃO, 2005; NICOLINI et al., 2010).

Os compostos orgânicos do xisto betuminoso são responsáveis pelas bandas de absorção em espectros de FTIR que são resumidas na Tabela 1.

Tabela 1

Constituintes minerais do xisto betuminoso e seus respectivos comprimentos de onda em Espectroscopia de FTIR

Grupo mineral	Mineral	Número de onda (cm^{-1})	Vibração
Argilominerais	Caulinita	745, duplete em 910-930 e 1005-1028	ν Si-O
		3700-3370	ν O-H
	Hidrosilicatos (Al, Fe, Mg)	1021 1423	ν Si-O ν_{as} Si-O
Quartzo	Quartzo	Duplete próximo a 800	δ SiOH de Si-OH
Carbonatos	Dolomita	882, 729	ν Mg-O-Ca
	Calcita	877, 713	ν Ca-O
	Siderita	873, 741	ν Fe-O
Sulfitos	Pirita	1190, 1160 e 1105	
-	Óxidos	519	ν M-O (M=metal)

Dados obtidos a partir de Hernández-Calderon e Gonzalés-Hernández (1982) e Adams et al., (2005).

As bandas mais comuns são devidas a estiramento vibracional de hidrocarbonetos alifáticos com bandas de absorção na faixa de 2930 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$) e ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$), bandas de absorção de querogênio próximas a 2930 cm^{-1} devidas à vibração de C-H e de outras cinco bandas de C-H devidas ao estiramento vibracional assimétrico em 2956 cm^{-1} e antisimétrico em 2872 cm^{-1} , estiramento vibracional de grupos metila bem como contribuições do grupo C-H em 2895 cm^{-1} e sobretons e combinações de torções vibracionais próximas a 1450 cm^{-1} . Um pequeno pico é observado em 1865 cm^{-1} e é devido ao sobreton ou a combinação de bandas devidas ao estiramento vibracional de silicato. Um ombro é observado em 1710 cm^{-1} devido a estiramento vibracional de ácidos carboxílicos presentes na constituição do querogênio e uma banda forte em 1640 cm^{-1} devido à sobreposição de bandas devidas a estiramento vibracional de dupla ligação entre carbonos de olefinas ou estruturas aromáticas. A presença de banda em 1640 cm^{-1} mascara a contribuição de estiramento vibracional proveniente de carbono aromático. A banda larga em 1460 cm^{-1} surge de estiramentos vibracionais de grupos metila e metileno com sobretons de bandas minerais de carbonato (HERNÁNDEZ-CALDERON e GONZALÉS-HERNÁNDEZ 1982; ADAMS et al., 2005).

1.4. Xisto Betuminoso (Oil Shale) no Brasil e no Mundo

Existem várias reservas mundiais de xisto betuminoso, sendo possível fazer algumas observações sobre o uso desse mineral de acordo com a visão de diferentes potências mundiais.

1.4.1. Xisto Betuminoso no Brasil

Há interesses de utilização do xisto betuminoso para o desenvolvimento de diferentes materiais, por exemplo, na utilização como novos materiais com capacidade adsorvente. No Brasil, a utilização de subprodutos do xisto como adsorvente é muito interessante porque o Brasil apresenta a segunda maior reserva mundial desse mineral. O uso de materiais alternativos com capacidade adsorvente é muito vantajoso para a remoção de poluentes de águas residuais, diminuindo o impacto ambiental gerado pela disposição de resíduos. Estudos já mostraram que o xisto retornado tem em sua estrutura, uma superfície granular com grupos ativos provenientes de espécies minerais e resíduos orgânicos que atribuem ao xisto retornado a capacidade de atuar como adsorvente, por exemplo, de íons Pb^{2+} (PIMENTEL et al., 2006).

Fernandes-Machado e Miotto-Bigatão (2005) discutem sobre a síntese de zeólitas do tipo Na-A $[Na_{96}(AlO_2)_{96}(SiO_2)_{96}.27H_2O]$ e Na-X $[Na_{86}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}.26H_2O]$. O processo consiste no pré-tratamento das cinzas de xisto retornado utilizando ação mecânica e tratamento térmico e ácido. O xisto betuminoso apresenta como característica a presença de quartzo em sua composição mineralógica, com estruturas do tipo quartzo hexagonal $[SiO_2]$, ilita $[K(Al,Fe)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2.H_2O]$, labradorita triclinica $[Ca_{0.66}Na_{0.34}Al_{1.66}Si_{2.34}O_8]$, e clorita monoclinica $[(Mg,Fe)_5(Al,Si)_5O_{10}(OH)_8]$ sendo observado nos estudos que a evolução para zeólitas, a partir deste tipo de material é possível.

A organização estrutural de materiais de zeólita obtidos a partir das cinzas de xisto foi definida através da técnica de ressonância magnética nuclear de sílcio, RMN de Si^{29} , e fluorescência de raios X, XRF. Os resultados indicaram que todos os átomos de Si e Al presentes nos compostos eram capazes de formar estruturas zeolíticas na forma cristalina, com a transformação total das estruturas amorfas do material de partida (FERNANDES-MACHADO e MIOTTO-BIGATÃO, 2005). Estes resultados mostram o potencial de

utilização das cinzas de xisto provenientes do processo PETROSIX, o que agrega valor a este subproduto. Além disso, os procedimentos para a produção de zeólita são baratos com rotas sintéticas alternativas de produção as quais apresentam uso promissor como trocadores iônicos e adsorventes seletivos.

Ensaio experimentais revelaram a elevada viabilidade na utilização dos subprodutos do xisto na fabricação de cerâmica vermelha. O material analisado demonstrou que uma mistura de argila e xisto contribui para excelentes resultados devido às suas propriedades plásticas e o seu ponto de fusão. Isso porque os materiais de xisto atingem propriedades cerâmicas a 1150 °C (877 K), com baixa absorção de água e alta resistência mecânica, apresentando baixo custo na produção. No entanto, o silito proveniente da área de capeamento e o xisto retornado apresentam valor inferior de resistência mecânica. A menor quantidade da fração argilosa e maior presença de material granulado na amostra, devido a presença de feldspato de cálcio hidratado (anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), confere menor plasticidade para esses subprodutos (SANTOS et al., 2005).

1.4.2. Xisto Betuminoso no mundo

Diferentes países têm diferentes processos para obter energia a partir do xisto betuminoso e para a utilização do material industrializado (AVID et al., 2004; YOFFE et al., 2002; BRADHURST et al., 1996; ARRO et al., 2003; KHRAISHA, 2005; PIMENTEL et al., 2006; JIANG et al., 2007b). Há grande interesse na caracterização e na utilização do xisto betuminoso e seus derivados. Em Negev, em Israel, por exemplo, estudos sobre a composição química e mineralógica das cinzas de xisto betuminoso produzidas a partir da combustão em leito fluidizado (700-800 °C) estão sendo desenvolvidos (YOFFE et al., 2002). Neste caso, verifica-se que o xisto betuminoso retornado conta com uma grande quantidade de fase amorfa, como aluminossilicatos, juntamente com anidrita (CaSO_4) e hidróxidos de cálcio. Uma característica importante relacionada às questões ecológicas e ambientais, é que praticamente todo o enxofre e os metais pesados que compõem o óleo de xisto são retidos nas cinzas, que podem ser comparadas às cinzas obtidas em usinas de carvão. Os xistos betuminosos podem ser utilizados como fertilizantes do solo por possuírem um teor maior de matéria orgânica (~ 20 %, neste caso), minerais e elementos que atuam como macro e micronutrientes de plantas (YOFFE et al., 2002).

Os depósitos de xisto australiano representariam a maior fonte de combustíveis líquidos, se processos econômicos pudessem ser desenvolvidos. O hidrotratamento do óleo

produzido, por microondas, durante o processo de retortagem pode resultar na melhor qualidade do óleo obtido, contendo hidrocarbonetos mais leves e menor concentração de enxofre e nitrogênio (BRADHURST et al., 1996).

Os derivados do xisto betuminoso, como combustíveis gasosos geram energia elétrica e podem ser comparados aos derivados de carvão ou de biomassa (JABER et al., 1998). No entanto, o xisto betuminoso e o xisto betuminoso retornado podem ser utilizados para outras aplicações, por exemplo, na produção de cimento clinker Portland. Os resultados demonstraram que a proporção de mistura de 16 % de cinzas de xisto betuminoso, 18 % de caulinita e 66 % de calcita para produção de cimento clinker Portland é sugerida para maximizar os benefícios da utilização do xisto betuminoso extraído da Jordânia, sem alterar as propriedades do material (AL-OTOOM, 2006). Hanni (1996) discute sobre a introdução de 30 % do xisto betuminoso pirolisado como matéria-prima na produção de cimento, mas afirmando que antes disto acontecer vários testes ainda precisam ser realizados para se ter absoluta confiança na mistura final dos subprodutos do xisto com o cimento Portland.

A Jordânia possui relativamente pequenas reservas de petróleo e gás natural (JABER et al., 1997), e suas demandas de petróleo e derivados, são totalmente importados de países vizinhos (KHRAISHA, 2005). É interessante para o desenvolvimento de pesquisas e para a economia do país buscar produzir e obter energia a partir de outras fontes. Estudos sobre o uso de sistemas combinados com o xisto betuminoso e hulha, encontrados na Jordânia, foram realizados e foi constatada a possibilidade do uso dos materiais isolados ou misturas para a obtenção de energia (KABLAN et al., 1999).

Alguns testes foram realizados também no Marrocos, com amostras de xisto da jazida de Tarfaya. Estes estudos demonstraram que finas partículas sólidas após aquecimento à temperatura de 600 °C são destruídas (em torno de 60 % das partículas iniciais). Esta fragmentação é importante para a obtenção de energia a partir da combustão do material em leito fluidizado (ABDELMOUNAIM e PIERRE, 2004).

A Estônia também vem desenvolvendo pesquisas utilizando como matéria prima o xisto betuminoso. A Estônia é o único país da Europa com significativa produção de energia a partir do xisto betuminoso (TOOMIK e LIBLIK, 1998; LABECKAS e SLAVINSKAS, 2005; KOSKELA et al., 2007). Foi verificado que a operação de um motor projetado para utilizar óleo diesel proveniente de petróleo, mas que em testes foi utilizado com óleo proveniente do xisto, possui frenagem, torque e potência proporcionalmente maiores quando comparado com os rendimentos utilizando diesel

proveniente do petróleo nas razões de 12,3 % e 20,4 %. O maior consumo de óleo de xisto (265–277 g kW⁻¹ h⁻¹) em comparação com o diesel comum (237–230 g kW⁻¹ h⁻¹) pode estar relacionado ao seu poder calorífico de 3,3 % menor (LABECKAS e SLAVINSKAS, 2005).

A avaliação de impacto ambiental após o processo de extração de óleo de xisto (TOOMIK e LIBLIK, 1998) e a avaliação do potencial de óleo combustível de amostras de xisto estão sendo pesquisadas na Estônia com caracterização preliminar da hulha proveniente do xisto betuminoso estoniano e sua volatilidade. (JOHANNES et al., 2007).

Outro importante país que tem desenvolvido inúmeras pesquisas, tecnologias e aplicações utilizando o xisto é a China (FAN et al., 2004; YANG e BAS, 2004; CAO et al., 2005; HUANG et al., 2005; WANG et al., 2005; HAN et al., 2006b; QIN et al., 2007). Na China a distribuição mineralógica do xisto ocorre principalmente em Huadian, na província de Jilin, em Fushun na província de Liaoning e Maoming na província de Guangdong (HAN et al., 2006; JIANG et al., 2007b). A utilização convencional de xisto é concentrada principalmente no processo de pirólise para produzir óleo e gás combustível, e o processo de queima é utilizado para gerar eletricidade (JIANG et al., 2007a).

A literatura apresenta vários estudos sobre o comportamento dos processos de pirólise e de combustão de combustíveis fósseis (KÖK e PAMIR 1995; KÖK e PAMIR 2000; LUIK et al., 2007). Por exemplo, o estudo utilizando análise termogravimétrica (TGA) pode demonstrar que as reações de pirólise com xisto betuminoso, com alta energia de ativação aparente, são principalmente a formação de compostos aromáticos, desidrogenação e combinação de anéis aromáticos, bem como a ruptura de compostos heterocíclicos. Essas reações envolvem a ruptura das ligações químicas de alta energia. Os produtos deste processo são compostos gasosos pirolíticos que incluem H₂, CH₄, NH₃, CO, e também coque com maior condensação de anéis aromáticos e maior peso molecular que os compostos iniciais (LI e YUE, 2003).

Em outros casos, o xisto betuminoso e subprodutos tem sido utilizados para o desenvolvimento de materiais adsorventes. Recentemente, foi demonstrado que o xisto betuminoso retornado é um promissor e eficiente adsorvente de poluentes orgânicos, tais como corantes (AL-QODAH, 2000). Outro exemplo é a utilização de xisto retornado para a adsorção de pesticidas, como o Deltametrin e o Lambda-Cialotrina. Os resultados mostraram que as cinzas de xisto betuminoso produzidas a partir de usinas de energia parecem ter um forte potencial para a adsorção de poluentes orgânicos, incluindo pesticidas. O processo de adsorção foi caracterizado como exotérmico o que significa o

aumento da temperatura reduzindo a capacidade de carga máxima do adsorvente (AL-QODAH et al., 2007). Além disso, os estudos a partir de cinzas de xisto retornado, subproduto do processo Petrosix, após tratamento mecânico, térmico e ácido, apresentou características adequadas à utilização como matéria-prima para a síntese de zeólitas utilizadas para a purificação de águas contaminadas com arsênio (FERNANDES-MACHADO e MIOTTO-BIGATÃO, 2007).

Na China, por exemplo, a utilização do xisto betuminoso envolve três subsistemas: (1) subsistema de pirólise em retorta (partículas entre 8-80 mm) produzindo hidrocarbonetos gasosos e semicoque; (2) subsistema de combustão, onde há mistura combustível de semicoque de xisto e partículas finas de óleo de xisto (0-8 mm) para gerar vapor de alta pressão que é utilizado para fornecer calor e gerar eletricidade, e (3), subsistema de transformação, que usa as cinzas de xisto como matéria prima para a produção de materiais de construção (JIANG et al., 2007c). Estes dados descritos por Jiang et al. (2007c) sobre a eficiência econômica anual do sistema de aproveitamento global do xisto proveniente de Huadin, China, demonstra que há uma grande produção de gás combustível, eletricidade, cimento e blocos de construção.

1.5. Hidrocarbonetos Poliaromáticos e o Meio Ambiente

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) constituem uma grande família de compostos que são por vezes descritos como compostos orgânicos semivoláteis porque volatilizam lentamente sob condições normais de temperaturas e pressão (ZIELINSKA et al., 2004). Eles constituem uma classe de substâncias compostas de dois ou mais anéis aromáticos fundidos (NETTO et al., 2000; WANG et al., 2009a) formados durante fenômenos como erupções vulcânicas e incêndios florestais naturais, bem como processos antropogênicos, tais como combustão e pirólise de biomassa, derivados de petróleo e da pirólise de xisto betuminoso (ATKINS et al., 2010; FABBRI et al., 2010). Alguns HPAs são classificados como espécies carcinogênicas (NETTO et al., 2000; AGARWAL et al., 2009; JIANG et al., 2009). Os 16 HPAs que provocaram a preocupação ambiental deste estudo estão listados na Figura 4.

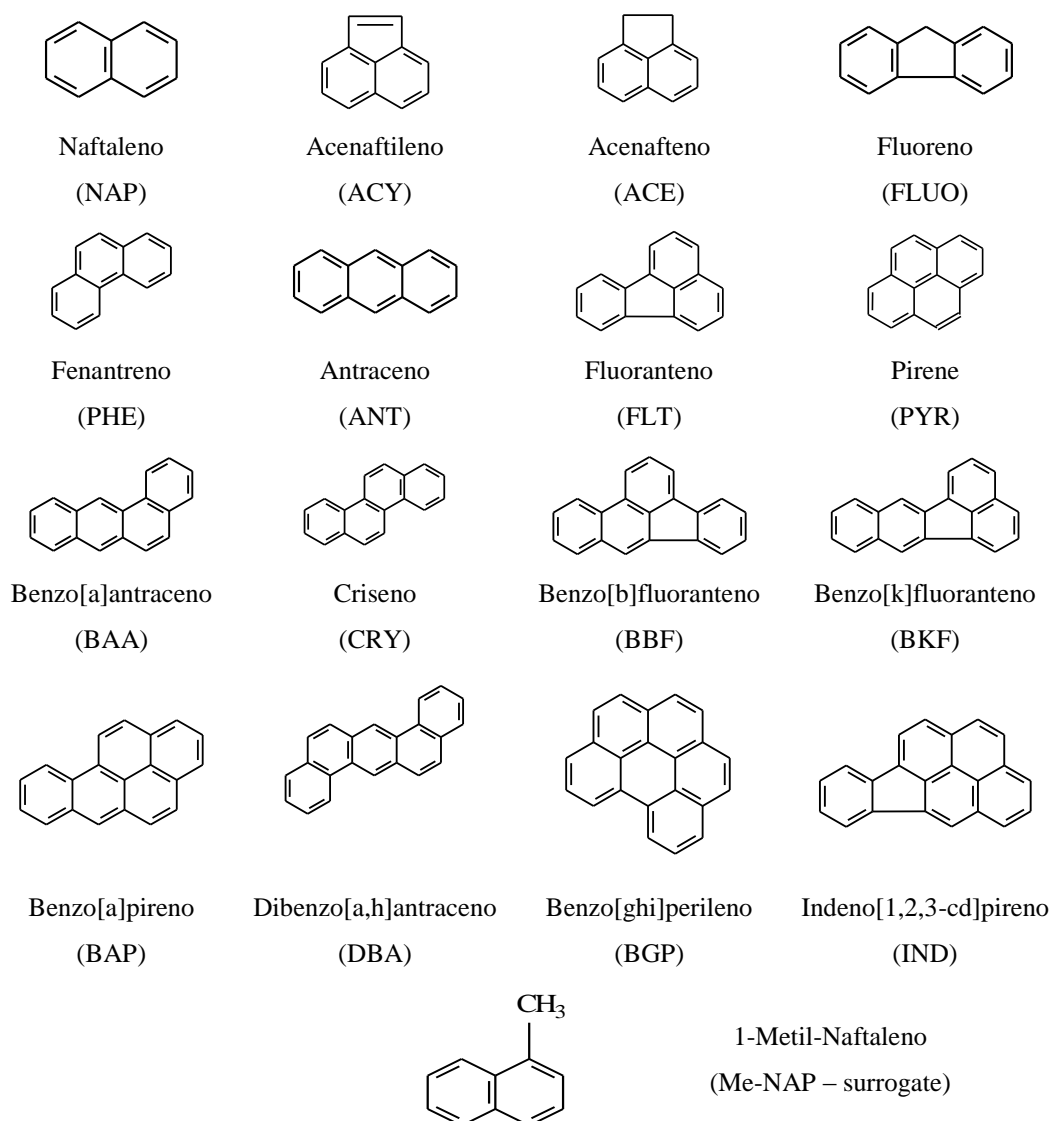


Figura 4. Estruturas químicas dos 16 HPAs prioritários e do surrogate Me-NAP utilizados neste trabalho.

De acordo com essa preocupação, a literatura descreve estudos sobre a determinação e presença de HPAs em diferentes matrizes. Por exemplo, em sedimentos (BANJO e NELSON, 2005; SIMPSON et al., 2005; MURI e WAKEHAM, 2009), água (BLAHOVA et al., 2010), solo (AGARWAL et al., 2009), ar (PEREIRA et al., 2002) e biota (MEUDEEC et al., 2006). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades como massa molar (M), pressão de vapor (P_{vap}), ponto de fusão (PF), logaritmo do coeficiente de partição da razão octanol e água ($\log K_{ow}$) e solubilidade em água (SA) dos 16 HPAs prioritários definidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA).

Tabela 2

Propriedades físicas dos 16 HPAs prioritários definidos pela US-EPA

HPA	M (g mol ⁻¹) ^a	P _{vap} (mmHg) ^b	PF (°C) ^b	Log K _{ow} ^c
Naftaleno	128	7,8x10 ⁻²	79-82	3,37
1-Metil-Naftaleno ^{b*}	142	0,054	- 22	3,87
Acenaftileno	152	9,1x10 ⁻⁴	92-93	4,00
Acenafteno	154	10,0 (131 °C)	92-95	3,92
Fluoreno	178	6,0x10 ⁻⁴	115-116	4,18
Fenantreno	178	1,2x10 ⁻⁴	99-100	4,57
Antraceno	178	6,0x10 ⁻⁶	215-218	4,54
Fluoranteno	202	9,2x10 ⁻⁴	109-111	5,22
Pireno	200	4,5x10 ⁻⁶	150-153	5,18
Benzo(a)antraceno	228	-	159-160	5,91
Criseno	228	8,5x10 ⁻⁹	254-256	5,86
Benzo(b)fluoranteno	252	-	168-170	5,80
Benzo(k)fluoranteno	252	-	215-217	6,00
Benzo(a)pireno	252	5,6x10 ⁻⁹	175-176	6,04
Indeno (1, 2, 3, c, d)pireno	276	1,0x10 ⁻¹⁰	159-161	6,50
Dibenzo(a, h)antraceno	278	-	265-266	7,66
Benzo(g, h, i)perileno	276	-	277-278	6,75

^a Massa molar (g mol⁻¹); ^b Valores obtidos a partir de NIST (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia); ^c Valores obtidos a partir de Simpson et al., 2005. *HPA utilizado como surrogate, que será discutido no capítulo 3.

Para evitar maiores exposições e danos antropogênicos, bem como à fauna e à flora, países de todo o mundo desenvolvem e regulamentam padronizações com o objetivo de prevenir ou reduzir os efeitos negativos dos resíduos ao meio ambiente, especialmente em águas superficiais, subterrâneas, solo e ar. As agências de proteção ambiental, como US-EPA e EC-E (Comissão Europeia do Meio Ambiente) têm definido as concentrações máximas permitidas para muitos poluentes. A gestão dos recursos naturais, especialmente no setor agrícola atua com o objetivo de proteger, preservar e melhorar a qualidade da água, ar e solo e por isso a diversidade biológica e de todo o ambiente. Os níveis máximos de HPAs permitidos nos 15 países membros da União Européia são definidos pela EC-E e são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3

Valores máximos permitidos para os 15 países membros da União Européia quanto a concentração de HPAs em sedimentos e resíduos inertes (em mg kg⁻¹) (EC-E - European Commission, Brussels, 2009)

País	ρ (HPA) individual ^a	ρ (Σ HPAs)
Áustria	BAP: 2	20
Bélgica (Bruxelas, Flemish e Wallonia)	BAA e BGP: 35 cada BBF e BKF: 55 cada BAP: 8.5; CRY: 400; PHE: 30 FLT: 40; IND: 35; NAP: 20	713,15
Dinamarca	BKF, BAP, DBA, IND: 4 cada; NAP: 0.5	75
Finlândia e Nova Zelândia	nd	40
França	nd	50
Alemanha	nd	30
Irlanda, Itália, Portugal, Reino Unido (Inglaterra, Irlanda do Norte, Escócia e País de Gales)	BAA, BAP, BBF, BKF, BGP, CRY, DBA, PYR: 5-50 cada ^b	100
Luxemburgo	nd	0.0005 – 0,001
Espanha e Suécia	BAA, CRY, BAP, BKF, BBF, IND, DBA: 10 cada	Σ (NAP, ACE, FLUO, PHE, ANT, PYR e BGP: 40) ^c
Grécia ^d	nd	nd

^a Para significado da abreviatura dos HPAs consultar Figura 4 (p. 30). ^b Os valores individuais são descritos apenas para a Itália. ^c O somatório das concentrações (Σ HPAs), neste caso, é descrita apenas para alguns HPAs. ^d A referência descreve sobre a presença de HPAs em resíduos inertes, Diretiva 1999/31/EC, no entanto os limites nacionais não são definidos (nd).

É interessante observar, por exemplo, que a legislação Belga permite um valor limite máximo para ρ (Σ HPAs) em material sólido de 713,15 mg kg⁻¹ enquanto que a legislação mais restrita é para Luxemburgo, que permite ρ (Σ PHA)_{max} = 0,5 a 1 µg kg⁻¹. A legislação brasileira não define o limite máximo para o somatório dos 16 HPAs, no entanto, estabelece a concentração máxima que não provoque riscos ou danos ambientais para o benzo(a)pireno (BAP) de 0,4 mg kg⁻¹ (CETESB, 2005). Enquanto que as concentrações máximas permitidas para o BAP de acordo com US-EPA são de 0,66 mg kg⁻¹ e uma ρ (Σ HPA) de 200 mg kg⁻¹. Luxemburgo, que possui a mais restrita concentração limite da União Européia, nem define o máximo permitido para o BAP, mas apresenta o máximo permitido para ρ (Σ HPA) de 1 µg kg⁻¹. Já a Bélgica que apresenta a legislação

menos restrita para os níveis de HPAs e também não define a concentração máxima para o BAP, apresenta a ρ (Σ PHAs) igual a 713,15 mg kg⁻¹.

Entender o comportamento dos HPAs em solo agrícola é importante porque há grande afinidade entre HPAs e a matéria orgânica presente no solo (LI et al., 2010). A identificação de fontes de HPAs em solos agrícolas é importante em termos de controle de poluição e também para minimizar os riscos de exposição humana (AGARWAL et al., 2009). Vários estudos descrevem a análise de amostras de solo provenientes de instalações industriais relacionadas à produção e eliminação de combustíveis fósseis e derivados, e também sobre a presença e avaliação do impacto do tráfego de veículos em áreas de solo e a remediação de áreas contaminadas (AGARWAL, 2009; PETITGIRARD et al., 2009).

É de interesse a avaliação prévia do impacto ambiental que o uso dos subprodutos do xisto como fertilizantes agrícolas podem causar. O uso de subprodutos do xisto como condicionadores de solo, vem sendo desenvolvido através de uma parceria entre a Petrobras, a Embrapa e o IAPAR. Os subprodutos sólidos do xisto retornado são mais “intemperizados” do que o material bruto (xisto coletado diretamente da mina), considerando as estruturas orgânicas e inorgânicas neles existentes (NICOLINI et al., 2010). A Embrapa Clima Temperado tem uma área experimental em São Mateus do Sul, Paraná, onde os estudos são realizados a partir de utilização de subprodutos do xisto betuminoso como condicionadores de solo desde 2005 (PEREIRA et al., 2009; PETROBRAS, 2010). O potencial agrônomo, a segurança alimentar e os efeitos ambientais desses materiais vêm sendo estudados e descritos em relatórios técnicos internos da Embrapa. A área agrícola experimental está localizada a poucos quilômetros da área de mineração do xisto. O presente trabalho tem a responsabilidade de avaliar a presença de HPAs nos subprodutos do xisto e no solo onde foram aplicados agronomicamente esses subprodutos, bem como a disponibilização de elementos que atuem como macro e micronutrientes para as plantas, provenientes do xisto e seus subprodutos.

1.6. Elementos disponíveis para as plantas

1.6.1. Nutrientes

A absorção de nutrientes nas plantas ocorre na forma iônica ou molecular, nos espaços intercelulares ou organelas da planta viva. Neste caso, eles podem ser

considerados “absorvidos”, e isto pode acontecer tanto na raiz quanto na folha (MALAVOLTA, 1979). A Tabela 4 mostra as principais formas em que os nutrientes são absorvidos.

Tabela 4

Formas de absorção dos nutrientes e quantidade requerida dos mesmos no cultivo de milho			
Nutriente	Absorção preferencial	Absorção eventual	Quantidade necessária (em kg ha ⁻¹) para uma colheita de 9 t ha ⁻¹ (para cultura de milho)
Nitrogênio	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	170
Fósforo	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	35
Potássio	K ⁺	-	175
Cálcio	Ca ²⁺	-	35
Magnésio	Mg ²⁺	-	40
Enxofre	SO ₄ ²⁻	-	20
Boro	H ₃ BO ₃	H ₂ BO ₃ ⁻	0,2
Cloro	Cl ⁻	-	-
Cobre	Cu ²⁺	-	0,1
Ferro	Fe ³⁺	Fe ²⁺	1,9
Manganês	Mn ²⁺	-	0,3
Molibdnênio	MoO ₄ ²⁻	-	0,01
Zinco	Zn ²⁺	-	0,3

Dados obtidos a partir de Malavolta (1979) e Raij (1991)

Após a absorção, os nutrientes são transportados pelo interior da planta, dando-se a esse processo o nome de translocação. O transporte pode ser feito com o nutriente estando ou não na mesma forma em que foi absorvido, indo de um órgão (ou região) a outro da planta, em geral, da raiz para as folhas. Esse movimento é a favor da corrente transpiratória, via xilema, e, portanto, todos os nutrientes são considerados móveis quanto à translocação (MALAVOLTA, 1979; RAIJ, 1991).

A redistribuição dos nutrientes é a transferência de um elemento de um órgão (ou região) para outra região da planta da mesma forma ou não em que foi absorvido, e, ser metabolizado. A redistribuição ocorre através do floema, levando os nutrientes nas áreas de síntese (folhas) para áreas de armazenamento/crescimento (fruto). É no movimento de redistribuição que as diferenças ocorrem entre os nutrientes e a mobilidade deles, como mostra a Tabela 5 (MALAVOLTA, 1979).

Tabela 5

Mobilidade comparada dos nutrientes aplicados nas folhas. Em cada grupo os elementos aparecem em ordem decrescente

Alta mobilidade	Móveis	Parcialmente móveis	Imóveis
Nitrogênio	Fósforo	Zinco	Boro
Potássio	Cloro	Cobre	Cálcio
Sódio	Enxofre	Manganês	-
-	Magnésio	Ferro	-
-	-	Molibdênio	-

Dados obtidos a partir de Malavolta (1979).

A mobilidade é de fundamental importância na nutrição das plantas, principalmente nas perenes, que recebem adubação de forma localizada e onde se explora o mesmo volume de solo por vários anos.

1.6.2. Metais traço

A poluição de solos através de metais é um problema ambiental mundial. Nos últimos anos, há uma crescente preocupação sobre o comportamento e os processos de sorção de metais na matriz do solo, principalmente os metais persistentes na natureza e que se tornam móveis nos solos, sendo lixiviados para as águas subterrâneas e, uma fração ou a massa total destas espécies, podem se tornar biodisponíveis para as plantas, animais e humanos (SANTONA et al., 2006). A liberação de metais para a fase aquosa, processo denominado de lixiviação ou solubilização de nutrientes e a susceptibilidade para processos de transporte, dependem da especiação do metal em solução e sua afinidade em se ligar em superfícies como matrizes do solo (DIJKSTRA et al., 2004), sendo que a contaminação do solo por metais e outras substâncias tóxicas pode perturbar as atividades da fauna do solo, água potável e afetar a saúde humana.

1.6.3. Fertilidade do solo e nutrientes

O solo é um sistema complexo e heterogêneo e os mecanismos que ocorrem no solo são variados. Essa complexidade mostra que os pequenos microorganismos presentes naturalmente no solo são importantes componentes dos ecossistemas terrestres, por desempenharem papel central na decomposição da matéria orgânica e ciclagem de

nutrientes. Eles afetam o conteúdo de nutrientes do solo e, conseqüentemente, a produtividade primária (VÁSQUEZ-MURRIETA, 2006).

Contudo, há importantes vantagens e uma crescente necessidade mundial de áreas cada vez maiores de solo de boa qualidade agrícola que possam ser utilizados de acordo com as normas ambientais vigentes (ROSSEL et al., 2008). Os usos de testes de lixiviação para investigar a liberação de elementos e substâncias químicas em diferentes matrizes são descritos na literatura (VAN DER SLOOT, 1996; LAGER et al., 2006; DELAY et al., 2007). Pesquisas baseadas no efeito dos fertilizantes em diferentes culturas agrícolas e em diferentes países têm sido discutidas (LOGANATHAN, 2004; JACOBS, 2005; BANSIWAL, 2006; BANDYOPADHYAY, 2008; WU, 2008). Também fertilizantes de liberação controlada vem sendo desenvolvidos para atender às necessidades das culturas, reduzindo significativamente a poluição ambiental (SHAVIT, 2003). Fertilizantes alternativos vêm sendo desenvolvidos (FUKAMACHI et al., 2007), assim como o estudo de substâncias húmicas que contribuem para a fertilidade do solo (GUIMARÃES, et al.; 2001; DICK, et al., 2002). A utilização de subprodutos do xisto como novo fertilizante e condicionador de solo é o objetivo das pesquisas que vem sendo desenvolvidas pela Petrobras, Embrapa e o IAPAR.

1.6.4. Normas e métodos de análise

A legislação brasileira oferece diferentes métodos e resoluções para a investigação de solos, água subterrânea, água potável e outros. A Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas, as regulamentações definidas pela portaria do Ministério da Saúde – MS 518/2004 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e as regulamentações da Padronização Brasileira ABNT/NBR 10004/2004 que dispõe sobre a classificação de resíduos sólidos. Ainda são utilizadas as regulamentações do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357/2005) dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Estas legislações seguem os *Métodos para Avaliação de Efluentes Sólidos Físico/Químicos* (SW-846) para analitos inorgânicos, baseado no *Método 3050B* que descreve a utilização de Digestão Ácida de Sedimentos, Lodos, e Solos

e o *Método 3051A* que descreve a Digestão Assistida por Microondas de Sedimentos, Lodos, Solos, e Óleos. A digestão ácida é seguida pelo método de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), técnica utilizada para analisar traços de elementos químicos (VÄISÄNEN e ILANDER, 2006).

1.7. Justificativa

As pesquisas realizadas neste trabalho envolvem o estudo de amostras de solo e subprodutos derivados do processo de industrialização do xisto betuminoso, bem como as amostras de solos, aos quais foram adicionados os subprodutos do xisto como fertilizantes. Essas amostras foram coletadas na área da Unidade Experimental da Embrapa/Petrobras instalada em São Mateus do Sul-PR. Baseado no uso desses materiais, este trabalho tem como justificativa para ter sido realizado a investigação sobre os efeitos da adição dos subprodutos do xisto em solo. Para tanto, foram considerados os efeitos das concentrações dos nutrientes que esses subprodutos podem disponibilizar às plantas, apresentando vantagens de eficiência agronômica e estudos envolvendo os efeitos de espécies orgânicas poliaromáticas, os HPAs, que por serem produzidos durante a combustão incompleta, poderiam apresentar algum risco ambiental, em função do processo de retortagem (pirólise) do xisto.

Assim, muitas investigações são feitas para entender o comportamento e os efeitos de HPAs em solos e sedimentos (MURI e WAKEHAM, 2009; LI et al. 2010), seus efeitos tóxicos e carcinogênicos (NETTO et al., 2000) assim como os estudos de remediação (COTTIN e MERLIN, 2008) ou lixiviação (BERGENDAHL, 2005; LEGRET et al., 2005) ou áreas contaminadas com HPAs. A literatura descreve vários estudos para simular os processos de liberação gradual de HPAs (BERGENDAHL, 2005; ROSKAM e COMANS, 2009), efeitos de desorção (ENELL et al., 2005) ou a presença de HPAs em solos, sedimentos ou resíduos, devido a preocupação ambiental que estas espécies causam. Experimentos de lixiviação têm ajudado na avaliação dos riscos ambientais. Consequentemente, métodos confiáveis para a avaliação da lixiviação desses contaminantes são necessários (ENELL et al., 2004). Vários trabalhos discutem a lixiviação de HPAs e a interação do conteúdo hidrofóbico, como a taxa de carbono orgânico (CO) ou colóides presentes nos solos. Estudos têm apresentado que a fase coloidal é lixiviada juntamente com os HPAs (BERGENDAHL, 2005). Isso ocorre porque a presença de matéria orgânica afeta a lixiviação dos sedimentos e de partículas contendo contaminantes (BADIN et al., 2008).

E ainda, como prosseguimento foi proposto o desenvolvimento de testes de lixiviação (batelada e coluna de lixiviação) que simulassem os processos de intemperismo que ocorrem no solo. Isso para compreender a dinâmica das espécies orgânicas (HPAs) e

inorgânicas (íons e elementos lixiviados), sendo monitorado o líquido extraído no processo de lixiviação por testes biológicos, visando à proteção e conservação ambiental.

Com o desenvolvimento desta pesquisa, espera-se compreender a dinâmica dos subprodutos provenientes do processo de industrialização do xisto aproveitando-se os subprodutos do processo para produzir insumos para a agricultura. Bem como contribuir para o processo de desenvolvimento econômico e ambiental adequado para agregar valor ao processo de industrialização do xisto betuminoso brasileiro. Este trabalho vem como suporte químico para apoiar o projeto Xisto Agrícola que trata da utilização e industrialização dos subprodutos do xisto betuminoso como matéria-prima para o desenvolvimento de fertilizantes para plantas.

1.8. Objetivos

1.8.1 Objetivos Gerais

- Estudar a disponibilização de nutrientes em amostras de solo da Área Experimental da Embrapa da Petrobras-SIX através de experimentos de lixiviação;
- Determinar a concentração de HPAs totais usando solventes orgânicos (utilizando agitação ultrassônica) e dos HPAs solúveis em água em solo e nos subprodutos do xisto (utilizando testes de lixiviação).

1.8.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as amostras dos subprodutos do xisto através das técnicas de difração e fluorescência de raios X (DRX e FRX), Espectroscopia no ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRUV-VIS) e Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).
- Determinar a presença e comportamento dos 16 HPAs prioritários definidos pelo US-EPA nas amostras de solo e subprodutos do xisto.
- Compreender o comportamento dos HPAs nos subprodutos do xisto e nas amostras de solo coletadas na área experimental onde foram adicionados os subprodutos do xisto como fertilizante, nas profundidades de 0-5 cm, 5-10 cm e 10-20 cm.
- Determinar a concentração dos HPAs presentes nas amostras em estudos utilizando cromatografia gasosa acoplada a detector de massa (CG-MS).
- Avaliar a lixiviação dos HPAs em solos sem adição de subprodutos do xisto através de processos que simulem o intemperismo dos solos.
- Avaliar a lixiviação de HPAs em solos misturados com um novo fertilizante desenvolvido a partir dos subprodutos do xisto.
- Comparar os resultados obtidos a partir dos testes de lixiviação de HPAs das amostras de solo diretamente com os subprodutos do xisto: XR (xisto retornado), FX (finos de xisto) e CX (calcário de xisto).
- Investigar a lixiviação de nutrientes nos solos tratados com o novo fertilizante desenvolvido a partir dos subprodutos do xisto.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

Para facilitar a compreensão desta tese, a seção experimental será dividida em quatro etapas. Cada etapa terá a sua própria descrição experimental.

Descrição das amostras de solo

As amostras de solo foram coletadas na Área experimental da Embrapa localizada na cidade de São Mateus do Sul – PR, com as coordenadas 25°51'39"S 50°23'50"W, distante aproximadamente 200 km da capital Curitiba (Figura 5).



Figura 5. Mapa da localização da área de coleta das amostras (São Mateus do Sul – PR).

Foram selecionadas aleatoriamente 18 áreas de coleta das amostras. Essas 18 áreas foram divididas em três profundidades (0-5, 5-10 e 10-20 cm), resultando em 54 amostras. No entanto, cada três áreas de solo coletadas possuíam o mesmo tratamento agrícola. Assim, essas áreas com tratamento agrícola em comum foram misturadas aleatoriamente (NOVOTNY, et al, 1999), resultando em 6 áreas divididas em 3 profundidades (total de 18 amostras) (Tabela 6). Esta mistura foi realizada para simular o máximo possível as áreas reais em estudo. A Figura 6 mostra a área experimental da Embrapa onde as amostras foram coletadas.



Figura 6. Área experimental da Embrapa onde as amostras foram coletadas. (a) e (b) Preparo do solo para plantio; (c) e (d) Área de cultivo de aveia; (e) e (f) Área de cultivo de milho e aveia.

Tabela 6

Descrição agronômica dos tratamentos aplicados nas amostras solo coletado

Solos	Produtos kg há ⁻¹						
	Uréia	SFT	KCl	FX	XR	CX	DAP
S1	44	207	50	0	400	0	-
S2	44	207	50	100	200	100	-
S3	44	280	83	0	0	0	-
S4	44	0	0	0	0	0	-
S5	-	-	71	400	400	400	172
S6	-	-	71	0	1200	600	172

SFT: Super fosfato triplo de cálcio - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, FX: Finos de xisto, XR: Xisto retornado, CX: Calcário de xisto, DAP: diaminofosfato.

Cultura-alvo: aveia e trigo (cultura presentes na época da coleta das amostras de solo - 2007, Outubro).

A adição de subprodutos do xisto no solo é realizada desde 2005. Os solos coletados podem ser divididos em três áreas distintas: (a) primeira área: região onde foram misturados subprodutos do xisto no ano de 2005 (amostras S5 e S6), (b) segunda área: região onde foram misturados subprodutos do xisto no ano de 2006 (amostras S1 e S2) e (c) terceira área: região onde não foram adicionados subprodutos do xisto (amostras S3 e S4). A diferença entre S3 e S4 é a presença de adubação convencional na proporção de 83 kg ha⁻¹ de KCl e 280 kg ha⁻¹ de SFT em S3 e nenhuma adição de fertilizante convencional em S4. Esta é a justificativa para terem sido analisadas duas amostras “controle” (S3 e S4). As aplicações destes fertilizantes são comuns em solos brasileiros e também foram realizadas nas amostras S1, S2, S5 e S6 (ver Tabela 6). A segunda área (amostras S1 e S2) tem menor concentração de subprodutos do xisto (SPX), conforme apresentado na Tabela 6. Todas as amostras para este estudo foram coletadas em 2007. Isso indica que o estudo foi feito um e dois anos após à adição dos subprodutos do xisto à área de solo em estudo. Depois de coletadas as amostras foram secas ao ar e armazenadas a baixa temperatura (em torno de 4 °C) antes das análises serem realizadas. A quantidade e a combinação dos subprodutos do xisto adicionados ao solo foram determinadas pela Embrapa em experimentos internos controlados que tiveram início em 2005. Os testes foram monitorados procurando avaliar o potencial agronômico, a segurança alimentar e ambiental. Nesta área experimental em que o solo foi coletado, foram testados os cultivos de nabo, milho, aveia, feijão, trigo e soja. Outra informação importante é que os subprodutos do xisto adicionados ao solo seguiram o mesmo procedimento de adição que os fertilizantes convencionais. Isto significa que os

subprodutos do xisto foram misturados aos fertilizantes convencionais KCl e SFT durante o tratamento agrícola. Então, o solo foi revolvido para se ter uma mistura agronômica eficiente.

Descrição das amostras de subprodutos do xisto

As amostras de subprodutos do xisto são denominadas como xisto bruto (XB), finos de xisto (FX), xisto retortado (XR) e calcário de xisto (CX). O CX é uma camada de calcário dolomítico que existe entre as duas camadas de xisto. O FX é constituído de pequenos pedaços de xisto que não são utilizados no processo da pirólise. Já os pedaços de rocha de xisto que têm dimensões adequadas são pirolisados a uma temperatura de cerca de 450 °C para remover o óleo, o gás e o enxofre, resultando no XR, que após o processo de pirólise (retortagem) é depositado em grandes pilhas de armazenamento. O material que foi coletado na superfície da pilha de armazenamento é chamado de XRsup e o material coletado no interior da pilha de armazenamento é chamado XRint. As amostras sólidas foram coletadas aleatoriamente no protótipo da Unidade Industrial da Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX), localizada na periferia da cidade de São Mateus do Sul, no estado do Paraná.

2.1. Etapa 1 - Caracterização de subprodutos do xisto utilizados como condicionadores de solo para produção de alimentos e agroenergia

2.1.1 Reagentes e amostras

Todos os reagentes químicos e solventes foram usados sem purificação prévia. Foi utilizada água destilada e deionizada para preparar todas as soluções aquosas. Para a extração dos hidrocarbonetos poliaromáticos foram utilizados como solventes diclorometano (CH_2Cl_2) (ALDRICH), acetonitrila (CH_3CN) e hexano (ALDRICH). Os 16 HPAs definidos como prioritários pela US-EPA foram adquiridos da AccuStandard Inc. em ampola de 1,0 mL em concentração de 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em diclorometano. A cera orgânica (N, N'-bis-estearoil- etilenodiamine) utilizada nas análises de fluorescência de raios X (FRX) foi obtida a partir da Hoechst Wachs. Nesta etapa as amostras analisadas foram XB, FX, XRsup, XRint e CX.

2.1.2. Análises

a) Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi usada para determinar a composição mineralógica das amostras de xisto. Neste caso, cerca de 2 g das amostras sólidas foram colocadas em um suporte de 25 mm de diâmetro e analisadas num difratômetro Philips PW 3020 com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com parâmetros elétricos de 40 kV e 40 mA. Os ângulos de varredura foram de 3 a 70 ° (2 θ) (com velocidade de 2 ° min⁻¹). As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná – DQ/UFPR.

b) Extração dos HPAs de amostras sólidas utilizando como solvente diclorometano (CH₂Cl₂)

Para a extração dos HPAs o método US-EPA 3550 foi otimizado utilizando extração ultrassônica e CH₂Cl₂ como solvente extrator. Em um frasco de vidro com tampa, 2 g de cada amostra (XB, FX, XRsup, XRint e CX) foram pesados. As amostras foram então submetidas a três extrações consecutivas com 8 mL de CH₂Cl₂ de cada vez, por 3 minutos de agitação ultrassônica (Thornton Unique 1450 USC Ultrasonic Cleaner, potência de 40 W) e 5 minutos de centrifugação à 907,652 x g (2500 rpm) (centrífuga Janetzk T23). As extrações foram realizadas no DQ/UFPR.

c) Análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de Massa (CG-MS)

Para a quantificação dos 16 HPAs prioritários definidos pela US-EPA, os extratos das soluções de CH₂Cl₂ foram analisados em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (Shimadzu GC-MS-QP-2010) equipado com injetor automático (Shimadzu AOC - 20i). A injeção foi no modo *split* e a separação foi realizada em coluna DB-WAX (J&W Scientific, USA) (30 m x 0,25 mm I.D.; espessura do filme de 0,25 mm), com vazão de gás hélio a uma pressão de 80 psi. O programa de temperatura: a) do forno foi de 60 °C (1 min) → 280 °C (5 °C min⁻¹) → 280 °C (15 min); b) do injetor 270 °C; c) fonte iônica: 230 °C; d) impacto de elétrons (EI) de 70 eV. As amostras foram analisadas no modo

single ion (SIM), para aumentar a sensibilidade de detecção (BROWN et al., 1996; PEREIRA et al., 2001; PEREIRA et al., 2002; NUNES et al., 2005; SOUSA et al., 2006). Antes da injeção as amostras líquidas foram filtradas utilizando membrana Millex com porosidade de 0,22 μm , evaporadas até secar em atmosfera de N_2 e diluídas em 4 mL de hexano. Estas amostras foram purificadas em coluna de sílica (clean-up) (método adaptado a partir do método da U.S. EPA C-3630). As amostras foram mais uma vez evaporadas até secar em atmosfera de N_2 e diluídas em 4 mL de solução acetonitrila : diclorometano (3 CH_3CN : 1 CH_2Cl_2). Parte desta solução (1 mL) foi evaporada até secar em atmosfera de N_2 e avolumada para 100 μL , em acetonitrila, e em seguida, analisadas por CG-MS. Para a quantificação dos 16 HPAs por CG-MS, foi utilizado o método U.S. EPA 8270D (que se refere à compostos orgânicos semi-voláteis).

A quantificação foi realizada utilizando curva analítica externa, utilizando cinco pontos com concentrações entre 10 e 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$, construída a partir da quantificação das soluções dos 16 HPAs prioritários, preparadas a partir do padrão externo adquiridos da Accustandard Inc. GC-MS. Os 16 HPAs em estudo são os mesmos apresentados na Figura 4 (p. 30) e Tabela 2 (p. 31), e a sequência de eluição é: NAP, ACY, ACE, FLUO, PHE, ANT, FLT, PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, IND, DBA e BGP. As quantificações foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia – IQ/UFBA.

d) Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-VIS)

Foram realizadas análises do extrato de CH_2Cl_2 utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC, onde as amostras líquidas foram colocadas em células de quartzo para identificação das bandas de absorção presentes em cada solução extratora. A faixa de varredura foi entre os comprimentos de onda de 200-800 nm. As análises foram realizadas no DQ/UFPR.

e) Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

Para determinar a percentagem, em termos de óxidos dos elementos químicos, Si, Al, S, Fe, K, Mg, Na, Ca, Ti, as amostras dos subprodutos do xisto foram analisadas por espectroscopia de XRF, antes e após terem sido submetidas as extrações de HPAs com CH_2Cl_2 . Foram pesados 7 g de cada amostra e 1,4 g de cera aglutinadora (N, N'-bis-estearoil etilenodiamina) que foram misturados. Estas foram homogeneizadas, prensadas e

analisadas em um espectrômetro PW Philips 2400. As análises foram realizadas no Laboratório de Minerais e Rochas – Lamir, do Departamento de Geologia da UFPR.

f) Espectroscopia no Ultravioleta Visível de Reflectância Difusa (DRUV-VIS)

As amostras de xisto e seus subprodutos sólidos, antes e após terem sido submetidos à extração com CH_2Cl_2 , foram analisados pela técnica espectoscópica de DRUV-VIS. As análises das amostras sólidas foram feitas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC, equipado com acessório de esfera de integração 240-52454-01. O material sólido foi triturado e em seguida pulverizado em moinho de panelas a uma granulometria de 200 mesh (0,074 mm). Então, este material foi analisado após ser comprimido cuidadosamente na célula espectrofotométrica. Os processos de triturar e pulverizar as amostras foram realizados no Laboratório de Minerais e Rochas – Lamir, do Departamento de Geologia da UFPR e no Laboratório de Eletroquímica (LEQ), do Departamento de Engenharia Química da UFPR. As análises de DRUV-VIS foram realizadas no DQ/UFPR.

g) Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

As análises de espectroscopia de RPE foram realizadas com as amostras antes e após extração dos HPAs com CH_2Cl_2 , em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e firmemente acomodadas em tubos de quartzo. As amostras foram pesadas e a altura da amostra nos tubos de quartzo foi medida para determinar a densidade de spins (número de spins g^{-1}) da amostra contra o padrão de “weak pitch Bruker Cia”. O espectrofotômetro Bruker EMX foi operado a uma frequência de cerca de 9,5 GHz (banda X), determinada com precisão, com uma frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação de 2,024 G e potência de microondas de aproximadamente 20 mW (MANGRICH, et al., 1998). As análises foram realizadas no DQ/UFPR.

2.2. Etapa 2 - Hidrocarbonetos poliaromáticos em solos tratados com subprodutos da industrialização do xisto

2.2.1. Coleta e preparo das amostras

As amostras de solo foram coletadas aleatoriamente na área experimental da Embrapa e foram designadas de S1 a S6, conforme Tabela 6 (p. 43). As amostras de solo foram coletadas em três diferentes profundidades (0-5 cm, 5-10 cm e 10-20 cm), sendo designadas como “A” para as profundidades entre 0-5 cm, “B” entre 5-10 cm e “C” entre 10-20 cm, juntamente com a sigla de cada solo. A descrição detalhada da área pode ser observada na Tabela 6.

2.2.2. Extração e Recuperação

Para os testes de recuperação, 2 g de cada amostra de solo foram contaminados com 2 mL de solução contendo uma mistura de $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos 16 HPAs. A recuperação dos HPAs e a etapa de extração foram realizadas em frascos de vidro com tampa, de acordo com o método da US-EPA 3550 (US-EPA, 2007), o qual descreve que em um meio com média ou alta concentração usa-se 2 g da amostra misturada com 1 g de sulfato de sódio para formar um pó de fluxo livre. Cada amostra foi submetida a três extrações consecutivas de 15 mL de solvente cada, durante 3 minutos, sob agitação ultrassônica (Unique 1450 Ultrasonic Cleaner), e 10 minutos de centrifugação a $564 \times g$ (1600 rpm) (centrífuga CT-6000 - Cientec). Na etapa de recuperação, foram utilizados os solventes hexano, CH_2Cl_2 e uma mistura de diclorometano : hexano (1:1). Para a análise de CG-MS, as amostras foram filtradas utilizando-se unidade filtrante Millex de PTFE com membrana Millipore ($0,22 \mu\text{m}$ de porosidade), seguida de evaporação sob atmosfera de N_2 , e a seguir diluídas em 2 mL de acetonitrila. Os métodos analíticos foram verificados quanto à precisão e exatidão. Para a extração de HPAs das amostras de solo e dos subprodutos de xisto, foi preparada mistura de diclorometano: hexano (1:1) como solvente extrator, seguindo o mesmo procedimento acima descrito, utilizado para os testes de recuperação. As extrações e recuperações foram realizadas no DQ/UFPR.

2.2.3 Separação e quantificação dos HPAs utilizando técnica de CG-MS

Os HPAs prioritários deste estudo foram anteriormente listados na Tabela 2 (p. 31), juntamente com suas abreviações, peso molecular e estrutura. A análise de CG-MS foi realizada utilizando-se um sistema constituído por um cromatógrafo a gás Varian CP 3800, acoplado a um espectrometro de massa, ion-trap Varian Saturn 2000, com opção SIS para seleção de íons; modo de injeção “*splitless*” (sem divisão de amostra) a temperatura de 350 °C, com injeção manual de 2 - 4 µL; coluna capilar CP SIL 8 CB (sílica fundida da marca Chrompack com 0,25mm de diâmetro interno, 30 m de comprimento e 0,25 µm de espessura de filme líquido) com um fluxo constante de gás hélio de alta pureza de 1,5 mL min⁻¹. O programa de temperatura utilizado foi: inicial 100 °C, aumentando até 280 °C (5 °C min⁻¹), permanecendo nesta temperatura de 10 minutos à 46 minutos da corrida cromatográfica. As curvas de calibração foram obtidas utilizando-se soluções de padrão externo preparadas a partir da diluição de padrão de HPA (Z-014-G, AccuStandard, Inc.) na faixa de concentrações esperada nas amostras reais. Na quantificação por CG-MS dos 16 HPAs em estudo, BBF e BFK, foram determinados juntos devido à baixa sensibilidade dessas espécies, bem como IND e DBA (Figura 7) e evitando-se assim a leitura incorreta das concentrações destas quatro espécies, sendo que há co-eluição nos dois casos, conforme observado na figura abaixo. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos – LACAUT da UFPR.

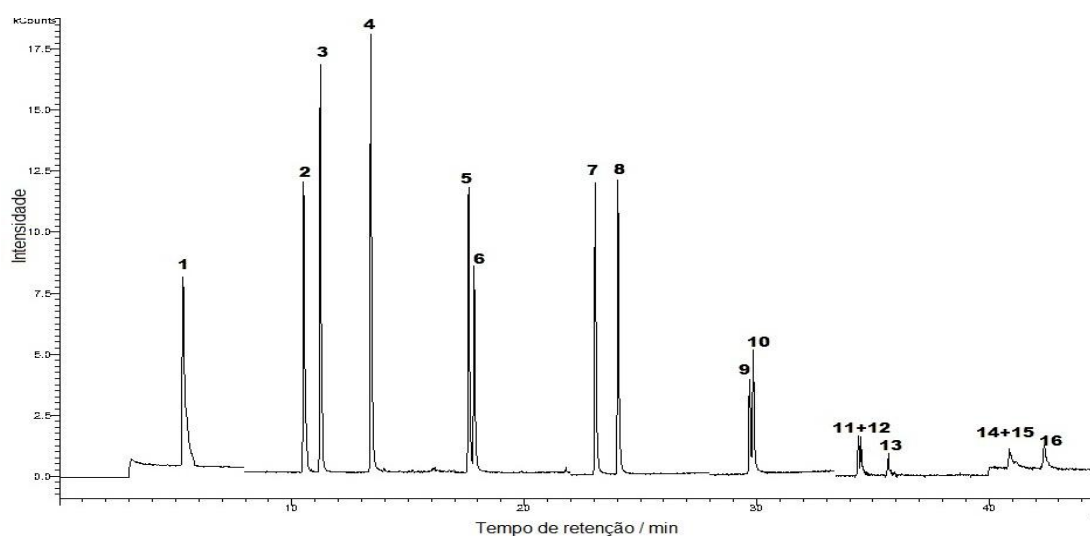


Figura 7. Cromatograma da mistura padrão contendo os 16 HPAs em concentração de 400 µg L⁻¹ utilizando análise de CG-MS, sendo eles: 1. naftaleno, 2. acenaftileno, 3. acenafteno, 4. fluoreno, 5. fenantreno, 6. antraceno, 7. fluoranteno, 8. pireno, 9. benzo(a)antraceno, 10. criseno, 11.benzo(b)fluoranteno, 12.benzo(k)fluoranteno, 13. benzo(a)pireno, 14. indeno(1,2,3-cd)pireno, 15. dibenzo(a, h)antraceno e 16. benzo(ghi)perileno.

2.3. Etapa 3 - Comportamento da lixiviação de hidrocarbonetos poliaromáticos em solos misturados com subprodutos do xisto como condicionadores de solo

Todas as análises, extrações, recuperações e testes desta Etapa 3 foram realizadas no Instituto Engler-Bunte de Química de Águas de Kalrsruher Institut Für Technologie – KIT, Karlsruhe, Alemanha.

2.3.1. Reagentes

Os 16 HPAs padrão, contidos na ampola, foram anteriormente descritos na Figura 4 (p. 30) e Tabela 2 (p. 31) sendo: NAP, ACY, ACE, FLUO, PHE, ANT, FLT, PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, BGP, IND e DBA, obtida da PROLABO VWR International contendo $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada HPA. Foi utilizado como surrogate 1-metil-naftaleno (Me-NAP-142) (ALDRICH, 98 % de pureza). As soluções estoque dos compostos Me-NAP, foram preparadas individualmente e a mistura dos 16 HPAs foi preparada em hexano obtido da MERCK.

2.3.2. Amostras

Foram analisados os três subprodutos do xisto adicionados ao solo como fertilizante, sendo estes o FX, XR e CX e três amostras de solo (S1, S4 e S5). As siglas e proporção dos subprodutos do xisto adicionados às áreas de solo bem como as características de cada área, já foram anteriormente descritas na Tabela 6 (p. 43), sendo os solos: S4, solo padrão, sem adição de subprodutos de xisto; S1, solo mais 400 kg ha^{-1} de XR e S5, solo mais 400 kg ha^{-1} de CX, 400 kg ha^{-1} de XR e 400 kg ha^{-1} de CX. Cada subproduto do xisto foi misturado no solo na proporção de 0,02 % (em massa) em cada hectare agricultável. Estes dados estão detalhadamente descritos na Tabela 6 (p. 43).

2.3.3. Testes de lixiviação em coluna e em batelada

Os testes de lixiviação em coluna e em batelada foram realizados de acordo com a norma DIN 38414 (S4) com razão líquido para sólido = 10 (LUDWIG et al. 2005; DELAY et al., 2007), utilizando-se frascos de vidro para minimizar as perdas de HPAs durante o processo lixiviação. Os ensaios de lixiviação por batelada foram realizados durante 24 horas. A fração líquida foi coletada e centrifugada em frascos de vidro em agitação de $1370 \times g$ durante 0,5 h. Os ensaios de lixiviação em coluna foram realizados por cerca de 42,5 horas, com cada coluna/amostra, até a relação líquido para sólido acumulada ser de 10 L kg^{-1} . Os ensaios de lixiviação foram realizados uma vez para cada solo, pois alguns estudos preliminares mostraram que os testes em coluna de lixiviação são reprodutíveis, com erros abaixo de 5 %. Estes dados também estão de acordo com os resultados obtidos por Lager et al. (2006) e Delay et al. (2007). Após o processo de lixiviação foram medidos, pH, condutividade elétrica e as concentrações de carbono orgânico total (COT) foram medidas diretamente a partir dos eluatos. Para a determinação da concentração de HPAs presentes nos eluatos seguiu-se o método de extração líquido-líquido abaixo descrito.

2.3.4. Determinação dos HPAs

2.3.4.1. Extração líquido líquido

As soluções aquosas obtidas a partir dos testes de lixiviação por coluna e batelada foram incrementadas com p (Me-NAP) = $10 \mu\text{g L}^{-1}$ como surrogate. A extração líquido-líquido foi realizada utilizando-se 10 mL de solução aquosa e 2 mL de hexano, mantidos sob agitação magnética intensa durante 1 hora, sem aquecimento. As fases orgânicas foram coletadas, secas com Na_2SO_4 anidro e analisadas quanto à presença dos 16 HPAs em estudo, utilizando-se um sistema CG-MS. Todos os extratos foram medidos em duplicata, resultando em erros inferiores a 10 %.

2.3.4.2. Extração dos sólidos

Este procedimento foi realizado de acordo com o método descrito pela norma DIN EN 15527 (DIN, 2008). Antes da extração, o solo foi contaminado com $30 \mu\text{g L}^{-1}$ do surrogate Me-NAP. As extrações foram realizadas em duplicata e incluem a análise de um

“controle”. Amostras de 25 g foram homogeneizadas e pesadas em frasco de vidro e adicionados 25 mL de hexano e 25 mL de acetona e, em seguida, as amostras foram agitadas por ultrassom por 0,5 h, permanecendo em repouso por 1 h. Após 1 h, as amostras foram filtradas em filtro PTFE com porosidade de 0,2 μm . Estudos preliminares realizados utilizando o surrogate Me-NAP indicaram que o tempo de residência do solvente na amostra após a agitação ultrassônica em que se obtêm as melhores recuperações é de 1 h. Os testes de recuperação foram feitos em duplicata e indicaram que após 1 h as taxas de recuperação do Me-NAP foram de $110 \pm 3 \mu\text{g kg}^{-1}$, com erros inferiores a 3% (Figura 8). As taxas de recuperação estão de acordo com os resultados obtidos por Hildebrand et al. (2009) que mostra recuperação entre 71% e 133%.

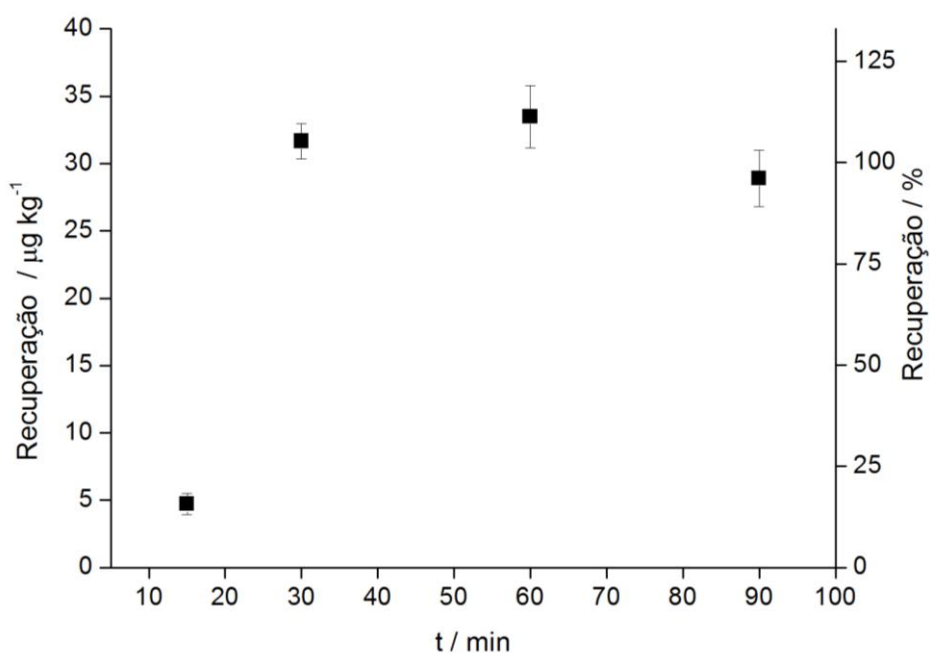


Figura 8. Cinética de recuperação do surrogate Me-NAP expresso em concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$) e porcentagem (%) versus o tempo de contato solo/solvente (em minutos).

2.3.4.3. Quantificação de HPAs

Os 16 HPAs prioritários da US-EPA determinados nos extratos das amostras foram analisadas usando-se instrumento GC Agilent equipado com coluna HP5MS – dimetil-difenil-polisiloxano (Agilent, comprimento de 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e filme líquido de 0,25 μm), a 325 °C. O sistema de detecção era equipado com um detector Agilent 5975C, com sistema de ionização por impacto de elétrons (EI). O volume de injeção foi de 1 μL modo *splitless*. Para a calibração, soluções padrão de HPAs em hexano

foram usadas em concentrações que variaram entre 2 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a quantificação das amostras com baixa concentração e entre 10 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a quantificação das amostras com altas concentrações. O limite de detecção foi menor que 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o desvio padrão das curvas de calibração entre 0,05 e 12,3 com coeficiente de correlação entre 0,986 ($\pm 0,33$) para o ANT e 0,999 ($\pm 0,08$) para NAP, a BAA, BBF e BKF.

2.3.5. Testes de toxicidade

Os testes de bioluminescência foram realizados de acordo com o teste para bactérias luminescentes LUMISTox teste para bactérias bioluminescentes LCK 480, Dr. Lange, Germany, de acordo com a norma DIN/EN/ISO 11 348-2. A inibição bioluminescente foi definida pela equação 1

$$\% \text{ Inibição} = (I_{ct} - I_t) \times 100 / I_{ct}$$

(Equação 1)

Onde o valor de I_{ct} foi ajustado a partir do fator de correção fK . O valor de fK é determinado a partir da % de inibição da solução da bactéria luminescente *Vibrio fischeri* preparada a partir de solução de 2 % (m/V) de NaCl e resfriada a 15 °C e medido após 0,5 h. Assim, o valor de I_{ct} é equivalente a I_o e é ajustado pelo fator de correção fK . fK é I_t/I_o sendo I_o a luminescência para o branco inicial e I_t o valor da luminescência do branco num tempo t de 0,5 h. O tempo de contato (t) é de 0,5 h entre as amostras coletadas nos testes de extração por batelada e a solução contendo a bactéria bioluminescente *V. fischeri* que foi escolhida para a quantificação da inibição detectada. Os resultados foram calculados como sendo a porcentagem da luminescência emitida comparada com a luminescência da solução de *V. fischeri* (2 % de NaCl). Os experimentos foram realizados em duplicata a partir da solução individual de cada elutriato das amostras de solo e dos SPX coletados nos testes em batelada.

2.3.6. Eficiência analítica da extração de HPAs na presença de matéria orgânica natural

A interação entre as soluções contendo altas concentrações de carbono orgânico total (COT) foi estudada utilizando-se água contendo matéria orgânica natural proveniente do Lago Hohloh, localizado perto de Karlsruhe, Baden-Württemberg, Alemanha. As

condições (de pH e COT) dos testes, utilizando-se a água do Lago Hohloh foram baseados em parâmetros do material real em estudo. Diferentes concentrações dos HPAs foram preparadas na mesma faixa da curva de calibração (10 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$) e a extração líquido líquido foi realizada, conforme descrito acima, no item 2.3.4.1. *Extração líquido líquido* (p. 51).

2.4. Etapa 4 – Disponibilização de nutrientes a partir de amostras de solo e subprodutos do xisto

Todas as análises e ensaios de lixiviação da Etapa 4 foram realizados no Instituto Engler-Bunte de Química de Águas de Karlsruher Institut Für Technologie – KIT, Karlsruhe, Alemanha.

2.4.1 Materiais

Foram analisados os subprodutos do xisto FX, XR e CX e as amostras de solo S1, S4 e S5, coletadas entre 0 e 20 cm de profundidades. Estes dados estão detalhadamente descritos no item 2 “Seção Experimental” p. 41).

2.4.2. Procedimento para testes de lixiviação em batelada

Todas as amostras foram divididas usando-se divisor rotacional de amostras Laborate 27 - Fritsch para separar as amostras na mesma proporção granulométrica (Figura 9). Os subprodutos do xisto e as amostras de solo foram examinados em testes de lixiviação e em batelada de acordo com DIN 38414-4 (S4) (DIN, 1984) e Delay et al. (2007). Foi utilizado frasco de vidro de 2000 mL, onde foram adicionados 1000 mL de água MilliQ para cada 100 g de amostra, sendo a razão líquido sólido igual a dez, $L/S = 10$. Essa mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas em velocidade de rotação de 3 rpm em agitador rotacional orbital modelo Heildolph Reax 20. Após 24 horas, os frascos foram deixados em repouso por aproximadamente 15 minutos e, cuidadosamente, a fração solúvel foi filtrada em lã de vidro. Parte da solução (~ 250 mL) foi centrifugada a 6500 rpm ($4724 \times g$) utilizando centrífuga Rotanta 460 RS – Hettich. As amostras foram filtradas através de membranas de porosidade de 0,45 μm , sendo membrana de

polycarbonato para determinação de COT e membrana de acetato de celulose para as análises de ICP-OES, pH e condutividade elétrica. Em um total de seis ensaios de lixiviação em batelada determinaram-se as concentrações a concentração total dos elementos minerais essenciais liberados, sendo eles Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e das espécies P, B, Fe, Zn, Mo, Si, Cr, V e S (analisado na forma de SO_4^{2-}). As leituras de pH e COT foram feitas em cada teste em batelada e apresentaram erro inferior a 12 %. A Figura 10 mostra o sistema utilizado para os testes em batelada.



Figura 9. Procedimento de divisão das amostras utilizando divisor rotacional.



Figura 10. Sistema de lixiviação em batelada.

2.4.3. Procedimento para testes de lixiviação em coluna

O sistema utilizou coluna de vidro, com dimensão da coluna de 0,32 m de comprimento e diâmetro interno de 1 cm. A velocidade média (v_m) foi de 0,048 m/d para chegar a razão cumulativa líquido/sólido = 10 L kg⁻¹. A v_m foi definida como:

$$v_m = Q / A,$$

(Equação 2)

sendo Q: fluxo volumétrico foi de 0,048 e A: área da coluna (o diâmetro foi de 1 cm).

Foram utilizados 30 g das amostras de XR, S4, S1 e S5, 35 g de FX e 41 g de CX. A direção do fluxo foi ascendente utilizando água desmineralizada com pH = 5. A Figura 11 mostra o sistema utilizado. O desvio padrão foi calculado e mostrado como barras de erro para os valores médios. Os eluatos foram coletados por meio de um coletor de amostra automático (Coletor de Amostra/Pharmacia Fine Chemicals). As amostras foram expostas ao ar atmosférico durante a amostragem e não foram filtradas. Depois de medir o valor de pH e condutividade elétrica, uma alíquota foi utilizada para a determinação de elementos solúveis, vistos como nutrientes para as plantas e a concentração foi medida através da técnica de ICP-OES.

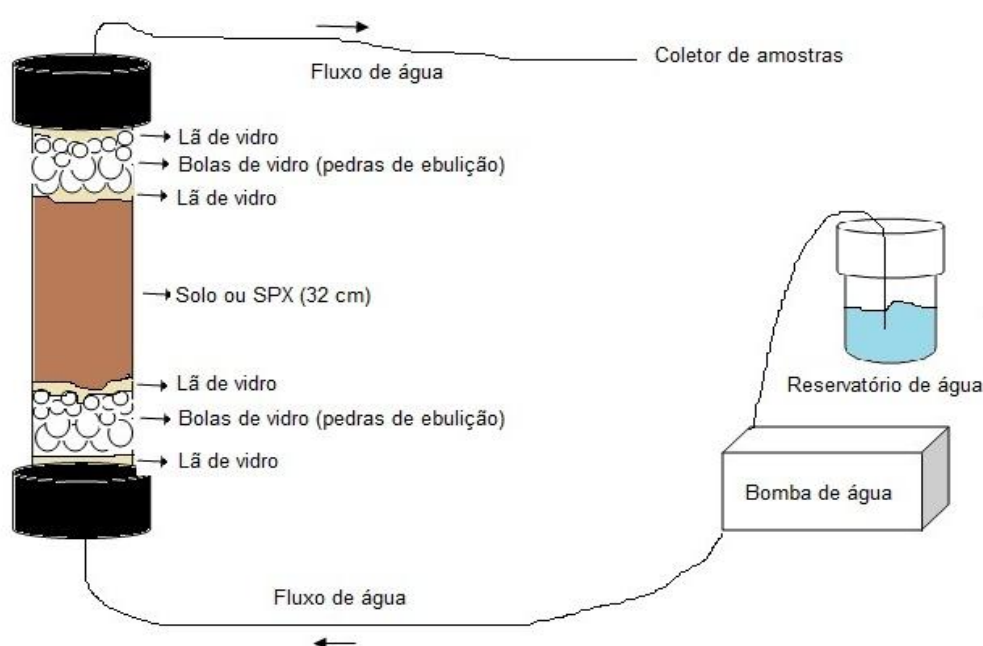


Figura 11. Sistema de uma coluna de lixiviação.

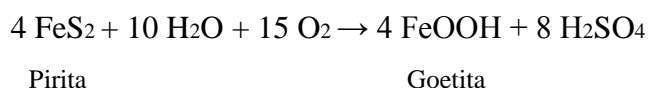
2.4.4. Análise dos eluatos por cromatografia iônica (CI), por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e carbono orgânico total (COT)

Depois de medir o valor de pH e de condutividade elétrica uma alíquota foi utilizada para a determinação de cloreto, nitrato e sulfato através de cromatografia iônica (IC - Metrohm 790 Pessoal, coluna: Metrosep Anion Dual 1). Para as análises de metais, alíquotas de 50 mL foram acidificadas com 1 % de ácido nítrico (Suprapur, MERCK). As concentrações dos metais foram determinadas por ICP-OES (Vista ProCCD Simultaneous ICP-OES, Varian). O limite de detecção dos elementos vanádio e zinco foi de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, cromo de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ e molibdênio de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. As análises de COT nos eluatos foram feitas por meio de um analisador de carbono total (TOC-V, Shimadzu).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização de subprodutos do xisto utilizados como condicionadores de solo para produção de alimentos e culturas da agroenergia

Os resultados das análises de DRX para as amostras de XB, FX, XRsup, XRint e CX estudadas são apresentados na Figura 12. O xisto e seus subprodutos são, analogamente, bons exemplos de solos em diferentes estágios de intemperismo. O quartzo (Q), por exemplo, é um mineral do estágio intermediário de intemperismo. Picos de difração de quartzo em 3,34, 4,25 e 1,82 Å foram observados em todas as amostras estudadas. Nas amostras que não passaram pelo processo de retortagem (XB, FX e CX), houve picos de difração de pirita (P), um mineral característico da fase inicial de intemperismo, com picos de difração em torno de 1,63, 2,71 e 2,42 Å, que desapareceram das amostras após a pirólise (XRsup, XRint). Esta ocorrência pode ser explicada pela reação química de oxidação da pirita com formação de ácido sulfúrico e goetita (Go), num processo similar de intemperismo que ocorre nos solo (ver Equação 3):



(Equação 3)

Os resultados das análises de DRX (Figura 12) também apresentam picos de difração de estrutura da albita (A), que também é um feldspato comum ao estágio inicial de intemperismo do solo, com picos de difração em torno de 3,17, 3,21 e 3,75 Å, e caulinita (K), um argilo mineral que é possível ser observado a partir de estágio avançado de intemperismo, com picos de difração em torno de 7,17, 1,49 e 3,58 Å. Os picos de difração da caulinita foram observados apenas nas duas amostras pirolisadas (XRsup e XRint). Este fenômeno pode ser explicado por reações químicas comuns em solo que possuem albita, e outras estruturas de substâncias inorgânicas comuns à fase inicial, como o alofano, que são intemperizadas formando caulinita (MACBRIDE, 1994) (ver Equações 4 e 5).

As concentrações de HPAs presentes nas amostras de subprodutos de xisto são mostradas na Figura 13. Pode ser observado que os níveis de HPAs são muito diferentes em cada amostra. Nas condições analíticas estabelecidas, para determinação de compostos orgânicos semivoláteis em solos e sedimentos através de cromatografia gasosa, CG-MS, (Método U.S. EPA 8270D), que é compatível com os métodos 3550B (extração por ultrassom) e 3630C (clean-up em coluna de sílica). O limite máximo estabelecido pela US-EPA para os 16 HPAs como valores orientadores é de $660 \mu\text{g kg}^{-1}$ e foi excedido por quatro dos 16 HPAs analisados.

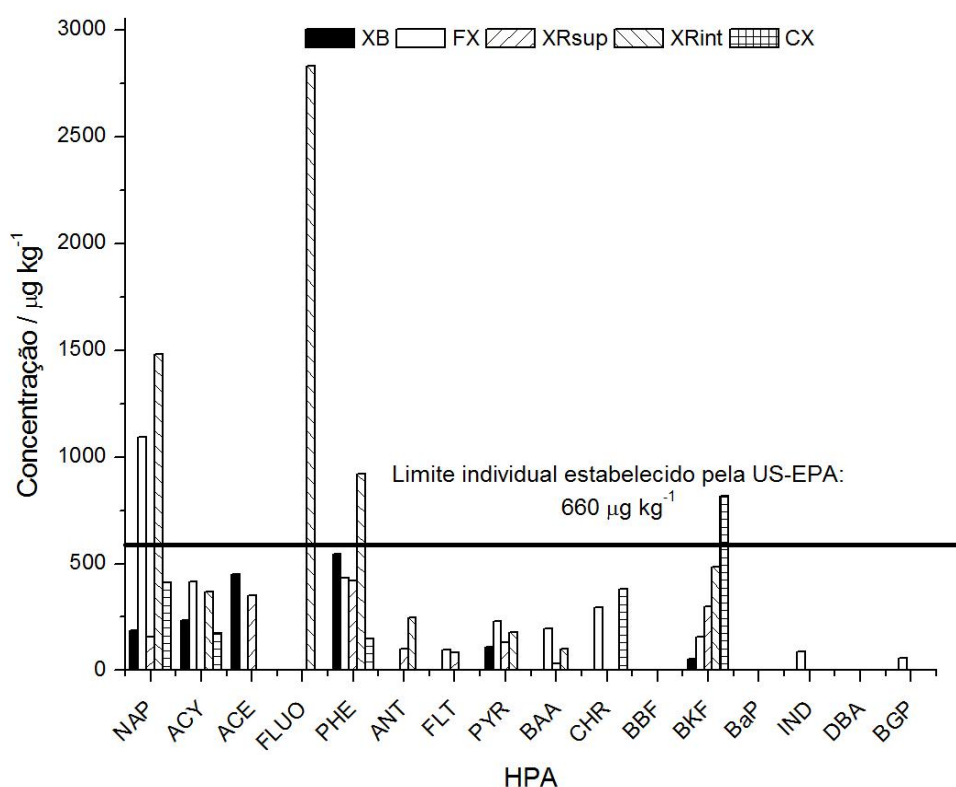


Figura 13. HPAs identificados nas amostras de XB, FX, XRsup, XRint e CX usando técnica de GC-MS (NICOLINI et al., 2010).

Sabe-se que os HPAs são produtos de combustão incompleta (MASTANDREA et al., 2005a). Como pode ser observado na Figura 13, dos 16 HPAs, apenas BKF (presente em CX), PHE, FLUO, NAP (presentes em XRint) e NAP (presente nos FX) estavam acima do limite estabelecido pela EPA. Acreditamos que o ar, umidade e calor solar podem causar reações de oxidação na superfície da pilha de armazenamento, destruindo os HPAs na amostra XRsup (HUDAK, 2002), além de processos de evaporação. Wang et al., (2009b) mostraram que o pireno sofre foto degradação mais rápida sobre uma superfície de

goetita. A adsorção sobre a superfície de óxidos de ferro poderia ser outra possibilidade para explicar a baixa concentração de HPAs nas soluções filtradas e analisadas por CG-MS.

As análises das soluções extraídas por espectroscopia de UV-VIS, antes da filtração em membrana Millex com porosidade de 0,22 μm , apresentam espectros com bandas características de compostos poliaromáticos (236-414 nm) (Figura 14) (JAFÉ, 1970). As bandas de absorção largas sugerem uma estrutura aromática com um maior grau de condensação, pertencendo aos extratos das duas amostras de xisto que não passaram pelo processo de retortagem (FX e XB). Isso indica que a temperatura do processo de pirólise “quebrou” estruturas aromáticas presentes no material.

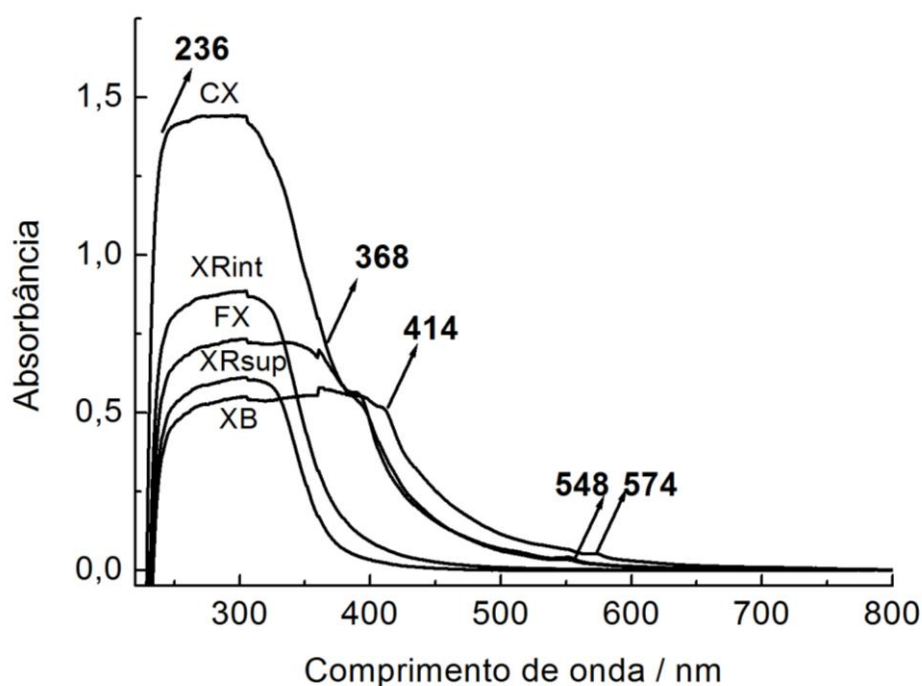


Figura 14. Espectros de UV-VIS para as amostras líquidas de XB, FX, XRsup, XRint e CX dos extratos de diclorometano após a extração de ultrassom na faixa espectral de 200-800 nm (NICOLINI et al., 2010).

Outra observação interessante foi a presença de duas bandas fracas em 548 e 574 nm (Figura 14). Segundo a literatura (JAFÉ, 1970; SHERMAN e WAITE, 1985; FUKAMACHI et al., 2007), bandas nesta região do espectro referem-se a transições eletrônicas do tipo d-d (${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}(G)$) com interações magnéticas de pares Fe^{3+} - Fe^{3+} (PALMER et al., 2009). Como o fenômeno das interações, Fe^{3+} - Fe^{3+} , ocorreriam em estruturas sólidas, sugere-se que nanopartículas do material sólido tenham passado pelos filtros de 0,22 μm (220 nm).

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises de FXR para os subprodutos do xisto, antes e após a extração de HPAs com diclorometano, para, SiO₂, Al₂O₃, SO₃, Fe₂O₃, K₂O, MgO, Na₂O, CaO e TiO₂. Os resultados indicam que a porcentagem de óxidos de ferro foi menor em todas as amostras após o processo de extração de HPAs dos subprodutos do xisto. Os níveis mais baixos de óxidos de ferro foram compensados, em geral, por mais altos níveis de MgO e SiO₂.

Tabela 7

Resultados de FRX: Comparação da composição dos subprodutos do xisto em termos de óxido de alguns importantes elementos químicos antes e depois da extração de HPAs com diclorometano

Amostras	Concentração de óxidos determinados em maior quantidade (g kg ⁻¹)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂
XB ^a	44,4	10,2	6,5	5,1	1,8	1,1	1,0	0,6	0,4
XB ^b	45,7	10,4	6,3	4,4	1,5	1,3	1,0	0,5	0,4
FX ^a	49,9	11,7	4,4	5,0	1,8	1,5	0,7	3,7	0,4
FX ^b	51,9	12,5	4,2	4,5	1,8	1,8	0,7	3,2	0,4
XRsup ^a	50,7	10,9	7,0	6,5	2,0	1,4	0,8	2,2	0,5
XRsup ^b	53,0	11,2	6,1	5,4	1,8	1,6	1,0	1,8	0,4
XRint ^a	47,9	10,3	7,2	6,3	2,0	1,3	0,8	1,8	0,5
XRint ^b	49,7	10,8	6,3	5,4	1,8	1,5	0,8	1,65	0,4
CX ^a	48,2	8,7	2,9	4,3	1,5	4,2	0,8	7,7	0,4
CX ^b	49,4	9,3	2,9	3,4	1,4	4,6	0,9	6,8	0,3

Amostras analisadas ^aantes, e ^bapós, a extração de HPAs com CH₂Cl₂.

Por FRX também foram identificados traços dos óxidos dos elementos P, Zr, Sr, Rb, Pb, Cu, Ni, Mn, Y, As, Zn, Ba, Cl, Cr e Cu, todos em porcentagem inferior a 0,4 g kg⁻¹. A incerteza da técnica apresenta erros inferiores a 15 %.

Por espectroscopia de DRUV-VIS os espectros de reflectância foram convertidos para a função de remissão Kubelka-Munk, definida pela equação 6,

$$f(KM) = (1 - R)^2 / 2R = k/s$$

(Equação 6)

onde R é a reflectância, k é o coeficiente de absorção e s é o coeficiente de dispersão (SHERMAN e WAITE, 1985; NICOLINI et al., 2009a). Supondo que o coeficiente de espalhamento varie ligeiramente apenas em função do comprimento de onda na faixa de interesse, as formas da função de remissão e do espectro de absorção real nessa

faixa de comprimento de onda devem ser idênticas (CORNELL e SCHWERTMANN, 1993; SHERMAN e WAITE, 1985; FERNANDES, et al., 2004; NICOLINI et al., 2009a). A fim de aumentar a resolução das curvas espectrais, foi aplicada a segunda derivada da função Kubelka-Munk, $f(K-M)$ (NICOLINI et al., 2009a), usando o software OriginPro 6.1. Os espectros para as amostras antes da extração dos HPAs com diclorometano são mostrados na Figura 15A e para as amostras após a extração na Figura 15B.

Nos últimos anos, temos usado as espectroscopias de DRUV-VIS e de RPE para avaliar a presença de estruturas inorgânicas em solo e de argilominerais, principalmente utilizando o íon Fe^{3+} , como sonda, o qual é uma impureza comum em materiais ambientais (LOMBARDI et al., 2006; FUKAMACHI et al., 2007; NICOLINI et al., 2009a; NICOLINI et al., 2009b).

Nas Figuras 15A e 15B o espectro de absorção em segunda derivada das amostras apresentam bandas (picos para baixo) com características de maior energia em 255 nm, indicando transições de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), $O^{-2} \rightarrow Fe^{3+}$ (CORNELL e SCHWERTMANN, 1993; SHERMAN e WAITE, 1985; NICOLINI et al., 2009a). Essa mesma banda de absorção e outras entre 240 e 300 nm, também podem ser atribuídas à transição eletrônica de benzeno substituído, podendo ser de estruturas de HPAs ou outras estruturas da matéria orgânica presentes nas amostras dos subprodutos do xisto (SILVERSTEIN e BASSLER, 1968).

De acordo com Sherman e Waite (1985), bandas de absorção na faixa de 360-380 nm correspondem a transições de campo ligante d-d para pares de íons Fe^{3+} - Fe^{3+} de lepidocrocita, goetita e magemita. Dois fenômenos importantes ocorrem com a banda de transição em 371 nm, atribuída às transições eletrônicas do tipo d-d na estrutura da goetita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). O primeiro fenômeno se refere às bandas serem mais intensas nas amostras de xisto retornado (XRsup e XRint, Figura 15), sugerindo a formação de goetita nas amostras, como anteriormente já sugerido por DRX. Existe certa correlação entre a intensidade da banda em 371 nm com o grau de “intemperismo” das amostras de subprodutos do xisto. O segundo fenômeno se refere a esta banda de transição d-d ser menos intensa nas amostras que passaram pelo processo de extração de HPAs com CH_2Cl_2 , sugerindo que houve extração de goetita juntamente com estruturas de HPAs pelo CH_2Cl_2 . Tunega et al., (2009) estudaram as interações entre um conjunto de HPAs e a superfície de goetita e descobriram que os HPAs formam complexos de superfície relativamente fracos, tendo o seu plano molecular praticamente paralelo ao plano da superfície. A origem das interações está na polarização do sistema- π dos HPAs e de grupos

OH da superfície polar da goetita e na formação de ligações de hidrogênio fracas, onde o sistema- π das estruturas de HPAs atua como um receptor de prótons.

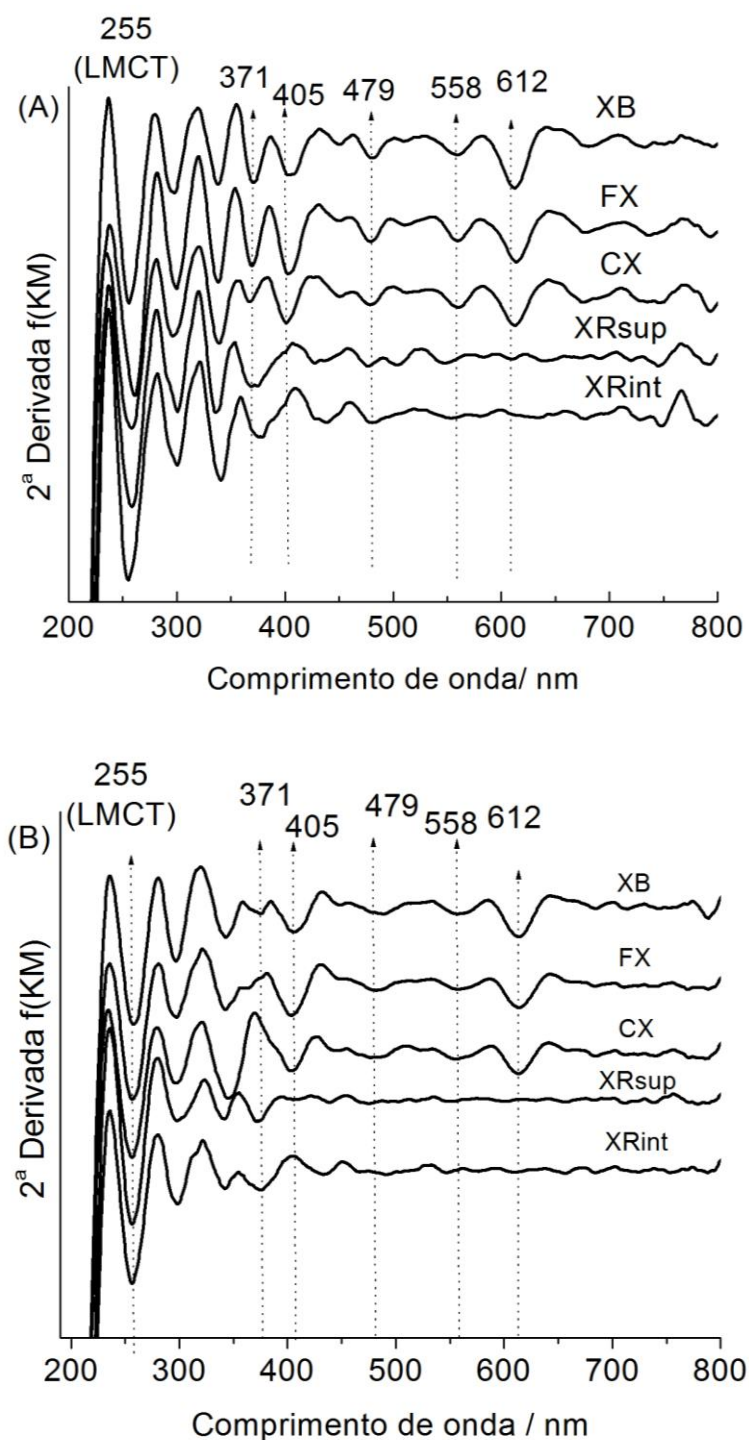


Figura 15. Segunda derivada dos espectos de DRUV-VIS a partir da equação de Kubelka-Munk para análise das amostras de XB, FX, CX, XRsup e XRint. (A) Antes do processo de extração dos HPAs por ultrassom com CH_2Cl_2 . (B) Após a extração por ultrassom com CH_2Cl_2 (NICOLINI et al., 2010).

A evidência mais forte da presença de estruturas de goetita nos subprodutos do xisto estudadas é a banda de absorção em torno de 479 nm, atribuída a uma dupla transição d-d (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). É evidente também que o processo de extração com CH_2Cl_2 teve um efeito sobre esta banda. Nas amostras dos subprodutos do xisto (Figura 15B), a banda em 479 nm diminui sua intensidade, com mais uma evidência das interações entre as estruturas de goetita e HPAs. No espectro de DRUV-VIS, centrado em 558 nm, uma banda de absorção característica da transição d-d da hematita é a que apresenta maior intensidade, transição esta que justifica a cor vermelha deste mineral. A presença de bernalita, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ foi detectada nas amostras de XB, FX e CX pela transição centrada em 612 nm (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). O processo de pirólise do XB provocou a transformação de bernalita em outras estruturas de ferro. Isso porque é possível observar que a banda de absorção em 612 nm desapareceu nas duas amostras de xisto retornado (XRsup e XRint).

A Tabela 8 mostra os dados de RPE, indicando que as amostras dos subprodutos de xisto estudadas apresentam sinal de radical livre orgânico (RLO) com duas amostras apresentando diferentes espécies paramagnéticas: uma com um g-fator de 2,0035 (FX não extraída com CH_2Cl_2) e outra com fator g de 2,0044 (XB não extraída com CH_2Cl_2). Esses fatores g de RPE indicam, para estas amostras, densidade de spin mais localizada em átomos de oxigênio. Todas as outras amostras, antes e após extração com CH_2Cl_2 , apresentaram fatores g de EPR entre 2,0022 e 2,0031, correspondendo a radicais livres orgânicos com densidade de spin localizada sobre os átomos de carbono. Os radicais livres orgânicos das amostras de subprodutos do xisto também foram analisados em relação à densidade de spin (concentração de spins por grama). Em geral, diminuíram com a remoção dos HPAs (Tabela 8).

Estes dados mostram que as frações significativas de radicais livres orgânicos removidos (87,5% de XB, 68,0% para a FX, 65,5% para XRsup e 62,0% para XRint) estão associados com as moléculas de HPAs extraídas (JONES et al., 2007). A largura de linha variou de 0,40 a 0,80 mT, confirmando que a ressonância paramagnética das espécies, nas amostras antes e após as extrações de HPAs com CH_2Cl_2 , é do tipo RLO.

Tabela 8

Parâmetros de RPE obtidos a partir da análise dos subprodutos do xisto antes e após a extração de HPAs

Amostra	Spin g ⁻¹ (10e17)	g-factor	ΔH (mT)
XB ^a	20,0 (± 1,2)	2,0044 (± 0,00005)	0,57
XB ^b	2,50 (± 0,1)	2,0023 (± 0,00001)	0,70
FX ^a	3,49 (± 0,2)	2,0035 (± 0,00001)	0,43
FX ^b	1,11 (± 0,1)	2,0022 (± 0,00011)	0,70
XRsup ^a	13,9 (± 0,1)	2,0031 (± 0,00002)	0,64
XRsup ^b	4,79 (± 0,1)	2,0022 (± 0,00002)	0,80
XRint ^a	15,6 (± 1,0)	2,0029 (± 0)	0,63
XRint ^b	5,93 (± 0,1)	2,0022 (± 0,00003)	0,70
CX ^a	0,364 (± 0,1)	2,0031 (± 0,00002)	0,40
CX ^b	0,670 (± 0,1)	2,0024 (± 0,00010)	0,50

Amostras analisadas ^a antes, e ^b após a extração de HPAs com CH₂Cl₂.

3.2. Hidrocarbonetos poliaromáticos em solos tratados com subprodutos da industrialização do xisto

Os testes de CG-MS apresentaram boa resolução para os 16 HPAs em mistura padrão (ver Figura 7, p. 49), com tempos de retenção variando entre 5,14 a 41,93 minutos (Tabela 9). O coeficiente de correlação linear (R^2)³ foi calculado para cada HPA sendo que os valores determinados estão entre 0,94 para IND e 0,99 para NAP. Indicando que cada um dos HPAs apresentou boa correlação com relação à curva analítica.

Os HPAs, com menores tempos de retenção tem as menores massas molares e também se caracterizam por serem mais voláteis e solúveis em água.

As condições analíticas estabelecidas para a determinação de compostos orgânicos semivoláteis em solos e sedimentos por CG-MS (US-EPA, 1986), são compatíveis com o método US-EPA 3550B (extração ultra-sônica) (US-EPA, 2007). Para a extração dos 16 HPAs, o método US-EPA 3546 (US-EPA, 2007) descreve que as amostras devem ser extraídas através de um sistema de solventes que produza o melhor resultado, ou seja, reprodutível e capaz de promover a recuperação dos analitos da matriz da amostra. A escolha dependerá do solvente utilizado para extrair as substâncias. Um único solvente não é universalmente aplicável para todos os analitos. Assim, aperfeiçoou-se neste trabalho o método US-EPA 3550, testando a mistura de solventes sugerida pelo método, sendo:

³ Utilizando o programa Origin 6.1®

CH_2Cl_2 : hexano (1:1) (MARTINEZ et al., 2004; US-EPA, 2007) e os solventes CH_2Cl_2 (SMITH et al., 2006; BRUNETE et al., 2007; MORILLO et al., 2008) e hexano isolados (LI et al., 2003), seguido de extração por ultrasson.

Tabela 9

16 HPAs prioritários, determinados em amostras de solo e de subprodutos do xisto*

HPA	Abreviação	N. de anéis	^a Tempo de retenção (min)	^a R ²
Naftaleno	NAP	2	5,14	0,99
Acenaftileno	ACY	3	10,25	0,97
Acenapteno	ACE	3	10,97	0,98
Fluoreno	FLUO	3	13,15	0,98
Fenantreno	PHE	3	17,35	0,97
Antraceno	ANT	3	17,6	0,96
Pireno	PYR	4	22,81	0,98
Fluoranteno	FLT	4	23,76	0,97
Benzo(a)antraceno	BAA	4	29,43	0,96
Criseno	CRY	4	29,6	0,98
Benzo(ghi)perileno	BGP	6	34,09	0,96
Benzo(a)pireno	BAP	5	34,26	0,96
Benzo(b)fluoranteno	BBF	5	35,37	0,95
Benzo(k)fluoranteno	BKF	5	40,45	0,96
Dibenzo(a,h)antraceno	DBA	5	40,77	0,96
Indeno(1,2,3-cd)pireno	IND	6	41,93	0,94

* As massas molares e o log do coeficiente de partição da razão octanol/água ($\log K_{ow}$, descrito por Simpson et al., 2005) são apresentados na Tabela 2, p. 30; ^a Valores determinados neste trabalho.

Nos testes de recuperação, 2 g de solo foram fortificados com $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de HPAs (contidos em 2 mL de CH_2Cl_2) que tem sido utilizado como surrogate para determinar a capacidade de extração dos 16 HPAs da matriz utilizando-se os solventes CH_2Cl_2 , hexano e a mistura CH_2Cl_2 : hexano (1:1). Os dados apresentados na Figura 16 sugerem que o melhor solvente orgânico testado foi a mistura CH_2Cl_2 : hexano. Observamos também que os solventes isolados, CH_2Cl_2 ou hexano, foram incapazes de extrair os últimos quatro HPAs, conforme apresentado nos testes de recuperação da Figura 16, sendo eles o BAA, IND, DBA e o BGP. A mistura CH_2Cl_2 : hexano (1:1) foi capaz de extrair os 16 HPAs adicionados, com o menor percentual de recuperação de 40,7 % para o ACE e maior recuperação de 109,4 % para o CRY, sendo uma recuperação média de 73,52 %. Os resultados da recuperação deste trabalho são semelhantes aos obtidos por Pereira et al. (2001) a partir de análises com ar atmosférico, com recuperações que variaram entre 45 %

e 107 % e média de 80 %, e por Agarwal et al. (2009) a partir de testes realizados com solo, que variaram de 79 % a 95 % (Agarwal et al., 2009). O intervalo de recuperação dos HPAs descritos pelo método US-EPA 8100 a partir de sedimentos mostram a menor recuperação de 75,5 % de naftaleno e maior recuperação de 119,2 % para dibenzo (a, h) antraceno.

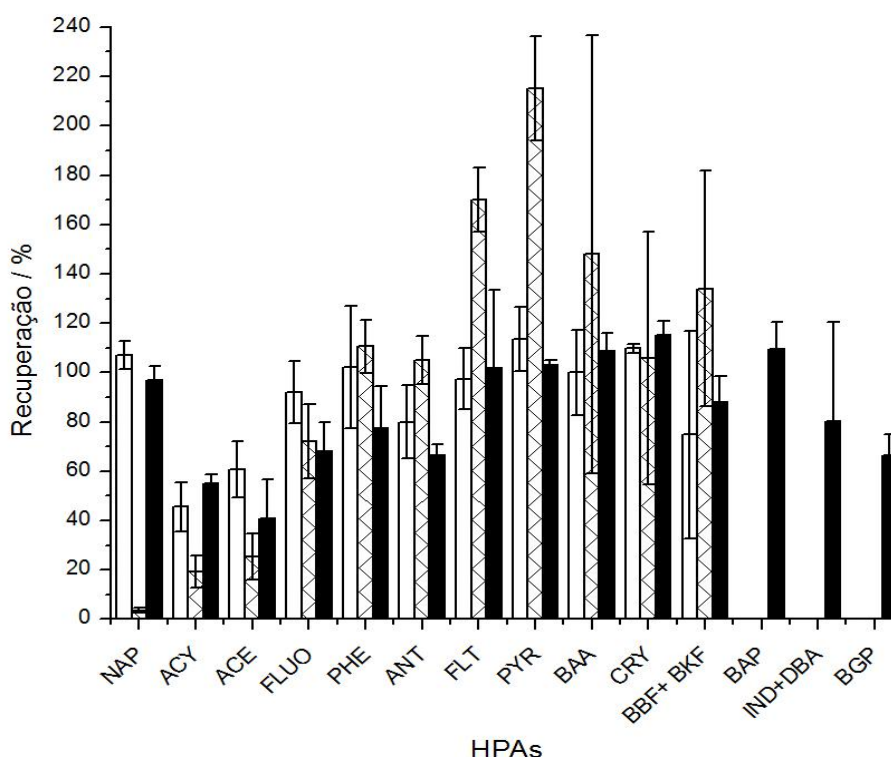


Figura 16. Testes de recuperação de HPAs utilizando □ hexano, ▨ CH₂Cl₂ e a mistura de solventes ■ CH₂Cl₂:hexano, 1:1, analisados a partir de amostras em que foram adicionados 400 µg L⁻¹ de HPAs como surrogate em amostras de solo.

As concentrações dos HPAs medidos nas amostras de solo coletadas em diferentes profundidades e nos subprodutos do xisto são apresentadas na Tabela 10, com a concentração total de HPA (µg kg⁻¹). As amostras deste estudo foram coletadas em triplicata, aleatoriamente (conforme descrito na *seção experimental* p. 41). O processo de extração dos HPAs também foi realizado em triplicata, e estes resultados são apresentados na Tabela 10, com o valor médio. Isto significa que este estudo foi realizado com 66 amostras (22 amostras em triplicata). As amostras de XB juntamente com os demais subprodutos do xisto totalizam quatro amostras de xisto. Analisando a Tabela 10, podemos observar que, em geral, as maiores variações das concentrações de HPAs estão nas amostras de subprodutos do xisto para as espécies NAP e PHE. A maior concentração de quase

todos os 16 HPAs foi observada na amostra de XB, com a presença de 11 dos 16 HPAs estudados. A espécie NAP esteve presente em todas as amostras de suprodutos do xisto, com o maior valor médio na amostra de XB ($497,1 \pm 13 \mu\text{g kg}^{-1}$). No entanto, a maior concentração observada foi de PHE para a amostra de XR ($978,5 \pm 19 \mu\text{g kg}^{-1}$). Os altos valores observados no XB indicam que o xisto possui naturalmente altas concentrações de material orgânico, incluindo HPAs. A obtenção dos resultados desta etapa leva em consideração a variação de polaridade dos solventes utilizados e um estudo sistemático da presença de HPAs por profundidade bem como por área de coleta, comparando-se estas informações diretamente com a concentração de HPAs dos SPX puros. Nesta etapa, é avaliada a concentração de HPAs removidos, presentes no eluato (solvente extrator), enquanto que o estudo realizado anteriormente, na Etapa 1 deste trabalho procurou, evidenciar e verificar a presença e remoção de HPAs a partir das amostras sólidas, através das espectroscopias de DRUV-VIS e RPE.

A utilização da mistura CH_2Cl_2 :hexano, demonstra que este sistema de solventes, dentre os utilizados, foi o único capaz de extrair BAP, IND, DBA e BGP. Raciocinando de acordo com a escala de polaridade dos solventes orgânicos fornecida pela Waters observamos que CH_2Cl_2 apresenta índice de polaridade de 3,4 e o hexano de 0,0. Como uma questão orientativa, observamos que a água possui índice de polaridade igual a 9. A mistura, dessa forma, favorece a extração dos HPAs com maior número de anéis e, conseqüente maior massa molar. Isso justifica o uso da mistura de solventes no método de extração dos HPAs das amostras em estudo.

Com relação à concentração de HPAs elevada na amostra XR (observada na Tabela 10), sabe-se que os HPAs são produtos da combustão incompleta de matéria orgânica rica em carbono e hidrogênio (MASTANDREA et al. 2005b). Isto pode indicar que o ar, umidade e acúmulo de matéria orgânica particulada podem causar combustão da matéria orgânica devido às altas temperaturas causadas pela exposição à luz solar direta na pilha de armazenamento. Esse calor pode ser responsável por parte dos HPAs medidos nas amostras (HUDAK, 2002) ou ainda terem sido “produzidos” durante o processo de retortagem. Isso favoreceu a níveis mais elevados de todos os 16 HPAs na amostra de XR do que as concentrações encontradas em amostras de FX, com exceção do NAP, que é o mais volátil dos HPAs em estudo e, provavelmente, foi volatilizado da pilha de armazenamento. Os menores valores de HPAs foram encontrados na amostra de CX (Tabelas 10). Mas em todas as amostras não foram detectadas concentrações dos HPAs BAP, IND, DBA e BGP enquanto BAA foi detectado apenas na amostra de FX.

Tabela 10

Concentrações dos HPAs analisadas a partir dos eluatos utilizando a mistura CH₂Cl₂:hexano (1:1) das amostras de solo e subprodutos do xisto com desvio padrão.^a

Amostras de solo							
0-5 cm	S1A	S2A	S3A	S4A	S5A	S6A	Média ^a
HPA (µg kg ⁻¹)							
NAP	107,6 (±4)	214,2 (±5)	114,6 (±5)	31,8 (±4)	72,9 (±3)	99,6 (±6)	106.8 (±4)
ACY	ND	ND	55,3 (±4)	12,6 (±1)	ND	17,7 (±1)	28.5 (±2)
ACE	ND	38,1 (±6)	ND	26,9 (±4)	ND	ND	32.5 (±5)
FLUO	95 (±1)	102,2 (±9)	92,4 (±1)	45,0 (±5)	48,5 (±4)	ND	76.6 (±4)
PHE	131,4 (±5)	167,7 (±9)	126,5 (±5)	91,2 (±6)	117,1 (±6)	127,3 (±6)	126.9 (±5)
ANT	160,6 (±9)	174,6 (±13)	149,4 (±8)	60,1 (±4)	71,3 (±4)	154,6 (±9)	128.4 (±8)
FLT	138,7 (±10)	144,5 (±3)	135,1 (±5)	80,1 (±5)	ND	ND	124.6 (±6)
PYR	128,6 (±4)	154,9 (±9)	119,9 (±4)	80,9 (±5)	121,0 (±8)	105,0 (±5)	118.4 (±6)
BAA	ND	ND	ND	ND	ND	137,4 (±8)	107.2 (±8)
CRY	3,3 (±1)	4,5 (±1)	3,5 (±1)	80,1 (±6)	ND	ND	22.9 (±2)
BBF+BKF	ND	180,6 (±1)	ND	ND	ND	ND	140.9 (±1)
BAP	ND	289,7 (±1)	ND	ND	ND	ND	226.0 (±1)
IND + DBA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
BGP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
HPAs totais (µg kg ⁻¹)	765,3 (±34)	1471,0 (±56)	796,7 (±33)	508,7 (±41)	430,8 (±24)	641,7 (±36)	769.0 (±37)
5-10 cm	S1B	S2B	S3B	S4B	S5B	S6B	Média ^a
HPA (µg kg ⁻¹)							
NAP	128,6 (±5)	836,0 (±5)	103,6 (±10)	60,8 (±5)	44,2 (±6)	37,6 (±3)	201.8 (±6)
ACY	ND	ND	ND	ND	13,8 (±1)	ND	10.8 (±1)
ACE	ND	48,8 (±8)	ND	ND	ND	ND	38.1 (±8)

FLUO	113,2 (±4)	117,8 (±5)	92,4 (±1)	ND	57,7 (±3)	ND	95.3 (±3)
PHE	155,1 (±5)	299,5 (±5)	131,8 (±10)	130,5 (±9)	107,6 (±5)	111,2 (±8)	155.9 (±7)
ANT	202,8 (±1)	178,3 (±6)	141,3 (±10)	64,1 (±5)	65,5 (±4)	130,0 (±9)	130.3 (±6)
FLT	164,5 (±12)	149,2 (±10)	133,1 (±6)	90,8 (±8)	ND	ND	134.4 (±9)
PYR	ND	172,4 (±10)	ND	99,1 (±6)	ND	ND	135.8 (±8)
BAA	ND	ND	ND	53,3 (±4)	ND	ND	41.6 (±4)
CRY	4,2 (±1)	6,2 (±1)	3,3 (±3)	ND	ND	ND	4.6 (±1)
BBF+BKF	ND	ND	ND	ND	142,7 (±6)	ND	111.3 (±6)
BAP	ND	453,6 (±6)	ND	ND	ND	ND	353.8 (±6)
IND + DBA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
BGP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
HPAs totaux (µg kg ⁻¹)	768,5 (±28)	2262,0 (±58)	605,5 (±41)	498,6 (±37)	431,5 (±26)	278,7 (±19)	807.5 (±35)
10-20 cm	S1C	S2C	S3C	S4C	S5C	S6C	Média ^a
HPA (µg kg ⁻¹)							
NAP	96,7 (±12)	1480,1 (±9)	96,0 (±4)	55,9 (±3)	42,3 (±3)	42,3 (±4)	302.2 (±6)
ACY	ND	56,4 (±4)	55,4 (±1)	ND	18,2 (±1)	ND	43.3 (±2)
ACE	ND	ND	32,9 (±3)	ND	ND	28,5 (±4)	30.7 (±3)
FLUO	85,3 (±3)	92,3 (±5)	80,5 (±6)	51,5 (±4)	53,6 (±6)	53,3 (±6)	69.4 (±5)
PHE	177,4 (±10)	131,9 (±9)	156,8 (±10)	124,7 (±6)	117,9 (±5)	118,5 (±8)	137.9 (±8)
ANT	156,3 (±5)	178,3 (±10)	152,1 (±9)	71,9 (±5)	72,1 (±8)	ND	126.1 (±7)
FLT	139,4 (±4)	143,3 (±10)	137,1 (±10)	ND	ND	85,6 (±5)	126.3 (±7)
PYR	145,5 (±6)	126,7 (±5)	122,9 (±6)	84,5 (±9)	ND	99,6 (±5)	115.8 (±6)
BAA	ND	ND	ND	78,7 (±6)	ND	54,0 (±4)	66.3 (±5)
CRY	4,0 (±1)	3,5 (±1)	3,7 (±1)	ND	ND	88,1 (±5)	24.8 (±2)
BBF+BKF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-

BAP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
IND + DBA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
BGP	ND	ND	ND	ND	ND	42,3 (±4)	42.3 (±4)
Total PAHs (µg kg ⁻¹)	804,5 (±40)	2212,6 (±53)	837,4 (±51)	467,3 (±33)	304,1 (±23)	612,2 (±40)	873.0 (±40)
Subprodutos do xisto	XB	FX	XR	CX	Média ^a		
HPA (µg kg ⁻¹)							
NAP	497,1 (±13)	398,3 (±6)	419,2 (±17)	344,9 (±6)	414,9 (±11)		
ACY	40,4 (±4)	15,3 (±1)	74,2 (±5)	ND	43,3 (±3)		
ACE	42,2 (±3)	ND	125,6 (±8)	27,6 (±3)	65,1 (±4)		
FLUO	163,2 (±8)	61,9 (±4)	374,7 (±12)	48,2 (±5)	162,0 (±7)		
PHE	629,7 (±22)	134,7 (±6)	978,5 (±19)	97,6 (±6)	460,1 (±13)		
ANT	121,3 (±6)	66,5 (±5)	314,0 (±10)	63,2 (±5)	141,3 (±7)		
FLT	98,5 (±5)	81,5 (±4)	219,1 (±8)	82,2 (±5)	120,3 (±5)		
PYR	150,0 (±6)	99,1 (±5)	293,6 (±4)	92,8 (±6)	158,9 (±5)		
BAA	ND	ND	92,1 (±3)	ND	71,8 (±3)		
CRY	157,3 (±5)	127,9 (±6)	206,5 (±9)	124,7 (±5)	154,1 (±6)		
BBF+BKF	96,5 (±5)	74,0 (±5)	ND	66,9 (±4)	79,1 (±5)		
BAP	ND	ND	ND	ND	-		
IND + DBA	ND	ND	ND	ND	-		
BGP	ND	ND	ND	ND	-		
HPAs totais (µg kg ⁻¹)	1996,2 (±77)	1059,4 (±43)	3097,6 (±94)	948,1 (±46)	1775,3 (±65)		

ND = não detectado. ^a Desvio padrão e média foram determinadas usando a equação para definir a *média aritmética*: $A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

As maiores concentrações médias de HPAs medidos nas amostras de solo foram observados na amostra S2 em todas as profundidades (Tabela 10). Os HPAs determinados em maiores concentrações foram o BAP ($289,7 \pm 1 \mu\text{g kg}^{-1}$) seguido pelo NAP ($214,2 \pm 5 \mu\text{g kg}^{-1}$) e BBF+BKF ($180,6 \pm 1 \mu\text{g kg}^{-1}$) no solo de superfície (0-5 cm de profundidade). No segundo perfil, entre 5-10 cm de profundidade, as concentrações mais elevadas foram do BAP ($453,6 \pm 6 \mu\text{g kg}^{-1}$), seguido do NAP ($836,0 \pm 5 \mu\text{g kg}^{-1}$) e PHE ($299,5 \pm 5 \mu\text{g kg}^{-1}$). No terceiro perfil, em profundidades entre 10-20 cm, as concentrações mais elevadas foram para o NAP ($1480,1 \pm 9 \mu\text{g kg}^{-1}$) e ANT ($178,3 \pm 10 \mu\text{g kg}^{-1}$). No acordo com as descrições das amostras, podemos ver que a amostra S2 é da área agrícola em que foram adicionadas as menores concentrações dos subprodutos do xisto como fertilizante agrícola (100 kg ha^{-1} de FX, 200 kg ha^{-1} de XR e 100 kg ha^{-1} de CX). Uma questão importante é que as amostras de solo S3 e S4 (sem adição dos subprodutos do xisto como condicionadores de solo) também tiveram concentrações elevadas de HPAs em todas as profundidades, especialmente da ANT, PHE e FLT. Estas concentrações de HPAs em solo podem ser devidas à três razões: (a) a zona de mineração do xisto localiza-se perto da área experimental onde foram coletadas as amostras de solo, possivelmente resultando na deposição de material particulado em suspensão no ar após chuvas, e consequente lixiviação dos mesmos para as camadas inferiores, (b) a área onde os solos foram coletados anteriormente era uma fazenda e muitos herbicidas e pesticidas que contêm HPAs foram utilizados, ou ainda (c) esta área tem uma camada de xisto betuminoso, a uma profundidade de cerca de 50 metros, o que explica o aumento da concentração de HPAs com o aumento da profundidade. No entanto, a concentração de cada amostra – 6 áreas de solos e 4 amostras de subprodutos do xisto - indica que a legislação permite concentrações de HPAs acima das concentrações determinadas nas amostras em estudo deste trabalho, sem que haja prejuízo ambiental a curto prazo e referente a presença de HPAs (Tabela 11). As concentrações determinadas neste trabalho apenas não cumprem a legislação quando comparamos com os valores máximos permitidos pela EC-E para Luxemburgo, que é o país europeu com níveis ambientais mais restritos para concentrações e presença de HPAs. Mas para as legislações da Cetesb, US-EPA e demais países da União Européia (EC-E) os valores determinados neste trabalho são satisfatórios e atendem a legislação.

Tabela 11

Concentração de HPAs extraídos usando a mistura de solvente CH_2Cl_2 : hexano (1:1) como solvente extrator e os limites máximos estabelecidos pela legislação

Amostras (mg kg ⁻¹)										
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	XB	FX	XR	CX
Σ HPA	0,8	2,0	0,7	0,5	0,4	0,5	2,0	1,1	3,1	0,9
BAP	nd	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ HPA							[BAP] individual			
(mg kg ⁻¹)										
Cetesb	Nd						0,4			
EU (Luxemburgo)	0,001						nd			
EU (Bélgica)	713,5						nd			
EPA 8270 C/8270 SIM	200						0,66			

nd – não determinado

Outro importante ponto de discussão é a composição em número de anéis dos HPAs presentes e a concentração dos mesmos em função do tempo. As amostras de solo S5 e S6 tiveram menor concentração de HPAs do que as amostras de solos S1 e S2. Mesmo as áreas experimentais S5 e S6 tendo maior adição de subprodutos do xisto estes solos foram analisados dois anos após os experimentos agrônômicos terem sido realizados. Sugere-se que a baixa concentração de HPAs nos solos S5 e S6 possa ser devido (a) a migração ascendente das espécies mais voláteis, com dois, três e quatro anéis aromáticos, pela capacidade destes compostos em estarem presentes na fase de vapor, por serem compostos mais leves, ou (b) após terem transcorrido 2 anos da adição dos subprodutos do xisto, provavelmente, a composição de HPAs da área tenha mudado devido a ação de microorganismos, atuando na degradação bacteriana destes compostos orgânicos (DOLATTO et al., 2010).

Nós ainda podemos comparar (a) as diferenças na composição de HPAs entre as amostras de XB e os subprodutos do xisto (XR, FX e CX). Quando fazemos essa comparação vemos que apenas as espécies de NAP e PHE estão presentes em altas concentrações na amostra de XB. Todos os outros HPAs determinados apresentam concentrações mais elevadas na amostra de XR, sugerindo que o processo de pirólise, contribui para a formação de HPAs. Isso seria esperado, pois a pirólise é um processo

térmico intensamente discutido na literatura (ATKINS et al., 2010; FABBRI et al., 2010). Bem como (b) as diferenças entre a composição das amostras de XB, FX, XR, CX e as amostras de solo. As amostras de solo que tiveram adição dos três subprodutos do xisto FX, XR e CX são as amostras S2 e S5. A razão de comparação entre S2 e S5, indica que, mesmo S5 tendo sido tratado com uma concentração 3 vezes maior de subprodutos do xisto, a concentração de HPAs em S2 é 5,1 vezes maior que na amostra S5. A relação de comparação entre S1 e S6 indica que S6 tem uma concentração 4,5 vezes maior dos subprodutos do xisto, no entanto, a concentração de HPAs no solo S6 é 1,5 vezes menor que em S1. Em ambos os casos isto é provavelmente devido a processos ascendentes de volatilização, dos HPAs menores (constituídos de dois a quatro anéis) ou ainda devido à degradação bacteriana. A análise das amostras 2 anos após os subprodutos do xisto terem sido adicionados ao solo foi realizada para os solos S5 e S6 enquanto que as amostras S1 e S2 foram analisadas 1 ano após a adição dos subprodutos do xisto ter sido realizada. As amostras S1 e S2, apresentam a mesma proporção dos subprodutos do xisto (400 kg ha^{-1}), mas os subprodutos são diferentes (ver Tabela 6, p. 43). Na amostra S1 foi adicionado apenas XR e em S2 foi adicionado FX, XR e CX. A presença de três subprodutos do xisto adicionados ao solo aumentou em 2,5 vezes a concentração total dos HPAs presentes. Nós sugerimos que isto é devido aos diferentes minerais e diferentes composições dos HPAs nas amostras de FX, XR e CX (NICOLINI et al., 2010), indicando diferentes interações dos subprodutos do xisto com o solo. A Figura 17 mostra a concentração média de cada HPA na profundidade do solo e para os subprodutos do xisto deste estudo. A concentração média dos HPAs determinados nas amostras de solo em diferentes profundidades e nos subprodutos do xisto foram analisadas em conjunto (Figura 17). Exceto para BBF, BKF e BAP, o perfil das amostras de solo são muito semelhantes entre si em cada profundidade, e com exceção de PHE elas também são muito semelhantes com os subprodutos do xisto.

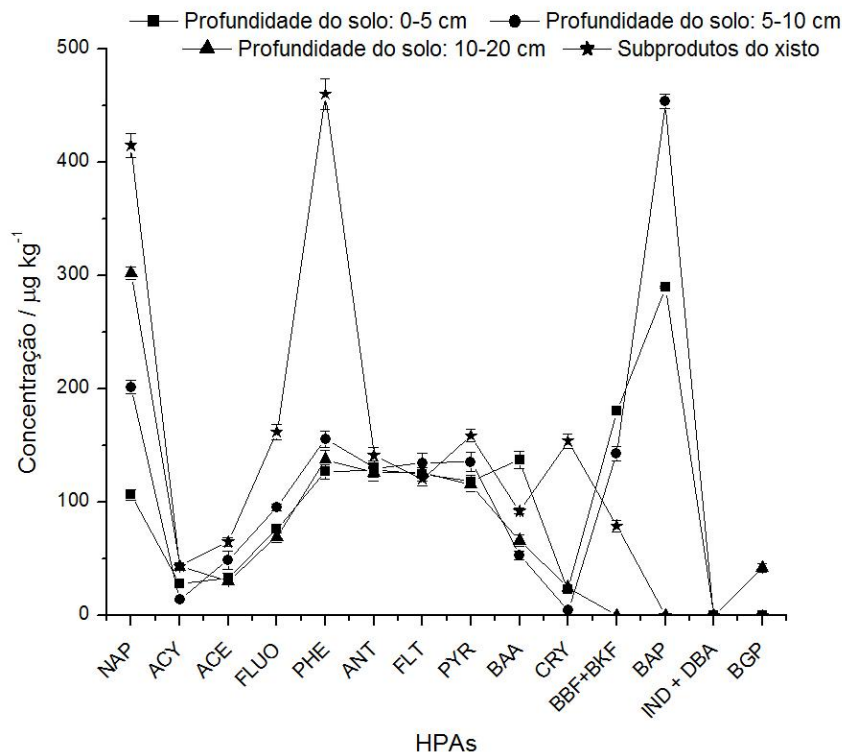


Figura 17. Concentração média determinada para cada HPA em solos a diferentes profundidades e para todos os subprodutos do xisto em estudo (nem todos os HPAs foram determinados em todas as amostras).

De acordo com Agarwal et al. (2009), benzo(a)antraceno (BAA), criseno (CRY), benzo(b)fluoranteno (BBF), benzo(k)fluoranteno (BKF), benzo(a)pireno (BAP), indeno(1,2,3-cd)pireno (IND) e dibenzo(a,h)antraceno (DBA) são prováveis espécies carcinogênicas. No entanto, os HPAs não são mutagênicos diretos. Eles primeiro precisam se submeter à ativação metabólica para se tornarem capazes de reagir com o DNA e outras macromoléculas (NETTO et al., 2000). A presença das espécies de HPAs carcinogênicas BBF e BKF foi determinada nas amostras S1A, S5B, XB, FX, CX e a presença do BAP nas amostras de solo S1A e S2B. O BGP está presente apenas na amostra de solo S6C, no entanto, este HPA apresenta capacidade carcinogênica insuficiente (NETTO et al. 2000).

De acordo com método de cálculo realizado por Agarwal (2009), para estes dados, o perfil da composição dos compostos por número de anéis aromáticos é apresentada na Figura 18. A participação percentual dos HPAs de dois anéis variou de 8,0 % para SA (amostras de solo com profundidade entre 0 e 5 cm) e 67,8 % para SC (amostras de solo com profundidade entre 10 e 20 cm). Os HPAs com três anéis aromáticos representam 19,8

% em SC para 60,3 % em XR dos HPAs totais. Os HPAs constituídos por quatro anéis aromáticos representaram a menor porcentagem de 12,4 % na amostra de SC e a maior porcentagem para a amostra de CX com 31,6 % e os HPAs com cinco anéis representavam 4,8 % em XB para 38,0 % em SB dos HPAs totais. A porcentagem de contribuição de HPAs com dois e três anéis aromáticos constituem 63,2 % do total de HPAs das sete amostras, com um máximo de 87,6 % no solo SC. No entanto, a contribuição percentual dos HPAs com quatro e cinco anéis aromáticos foi de 36,5 %, com um máximo de 63,5 % para o solo SA, enquanto os HPAs com seis anéis aromáticos foram detectados apenas na amostra SC, com contribuição de apenas 0,2 %.

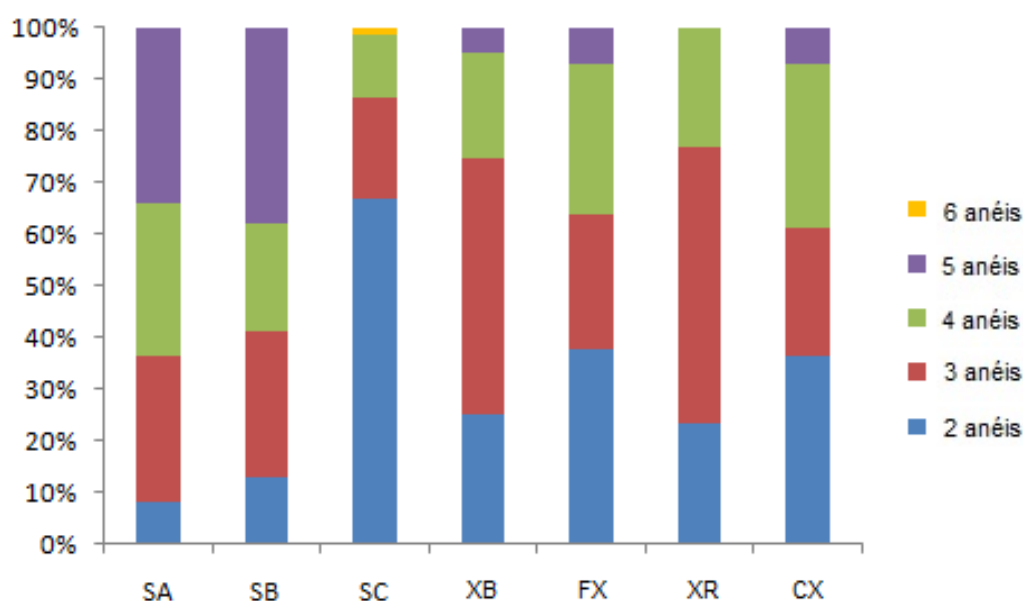


Figura 18. Porcentagem de Composição dos HPAs em dois, três, quatro, cinco e seis anéis em amostras de solo nas profundidades de 0-5 cm, 5-10 cm e 10-20 cm e XB, FX, XR, CX.

Para estudar a composição de HPAs, os 16 HPAs foram divididos em cinco grupos de acordo com o número de anéis aromáticos. As concentrações de HPAs de dois e três anéis foram maiores que os com quatro a seis anéis aromáticos, com exceção das amostras de solos SA e SB. Os HPAs com menor número de anéis têm menores valores do coeficiente de partição da razão octanol-água (K_{ow}) o que indica que estes apresentam maior solubilidade em água, maior volatilidade e maior biodegradabilidade que os HPAs com maior número de anéis aromáticos. Os HPAs entre quatro a seis anéis aromáticos

apresentam a tendência em interagir fortemente com os minerais do solo ou com materiais orgânicos apresentando movimento mais lento durante os processos de transporte que ocorrem nos solos, provocando uma maior concentração destes HPAs (SIMPSON et al., 2005). Os HPAs com quatro e cinco anéis aromáticos existem em fase particulada e na fase de vapor, sendo encontrados dispersos no ar atmosférico, o que implica em serem amplamente disseminados pelo vento e pela turbulência provocada pelos automóveis (PEREIRA et al., 2001). Acredita-se que esses fatores levaram ao padrão de distribuição dos HPAs observados nos solos SA e SB. Isso também poderia ter sido influenciado por processo de degradação fotolítica dos HPAs com maior massa molar (HPAs com 4 a 6 anéis), conforme descrito por Kim et al. (2009).

Análise das fontes dos HPAs

A relação entre os HPAs de mesmo peso molecular e diferentes estabilidade térmica e termodinâmica geralmente, permitem distinguir as fontes petrogênicas e pirolíticas dos HPAs (GUO et al., 2007). Os HPAs tem origem principalmente antropogênicas e podem ser introduzidos no ambiente através de: (a) de combustão de matéria orgânica (origem pirolítica), (b) maturação lenta da matéria orgânica sob o gradiente geotérmica (hidrocarbonetos de petróleo) e (c) degradação de curto prazo dos precursores biogênicos (diagênese) (BAUMARD et al., 1998). No acordo de Guo et al., (1998) algumas razões de alguns HPAs poderiam ser usadas para avaliar as possíveis origens dos mesmos. Por exemplo, a razão da abundância de HPAs de 2 e 3 anéis aromáticos e HPAs entre 4 e 6 anéis (HPAs de Baixa Massa Molar/HPAs de Alta Massa Molar), como $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phen})$, Phen/Ant , Fluo/Pyr , $\text{Fluo} / (\text{Fluo} + \text{Pyr})$, $\text{Ind}/(\text{Ind} + \text{BGP})$ podem ser aplicadas para ajudar a distinguir entre as fontes petrogênicas e pirolíticas dos HPAs. Para identificar as fontes de HPAs em amostras neste estudo, foram plotadas as concentrações de Phen/Ant versus Fluo/Pyr (Figura 19). As demais correlações não foram aplicadas porque não foi detectada a presença de IND utilizando a técnica analítica de CG-MS. A correlação de Phen/Ant com índices inferiores a 10 indicam processos de combustão, enquanto que valores superiores a 10 indicam processos diagenéticos com entrada de petróleo na rocha. Estes processos referem-se a qualquer mudança química, física ou biológica sofrida por um sedimento após

a sua deposição inicial, durante e após a sua litificação, excluindo alteração superficial e metamorfismo. Estas mudanças ocorrem a temperaturas e pressões relativamente baixas e resultam em alterações na mineralogia e textura das rochas. Como é mostrado na Figura 19, os solos sem adição dos SPX (S3 e S4) e os solos onde foram adicionados os SPX como fertilizantes têm origem petrogênica enquanto os SPX puros têm origem pirolítica. Outras razões e relações, tais como a razão entre Fluo/(Fluo + Pyr) igual a 0,4 é definido como o ponto de transição entre a formação de petróleo e processos de combustão. Razão menor que 0,4 correspondem a HPAs provenientes de derivados de petróleo e razão maior que 0,5 são provenientes de processos de combustão. Enquanto que, razões entre 0,4 e 0,5 estão relacionados à queima de combustíveis líquidos fósseis, como óleo diesel (GUO et al., 1998). As amostras de FX e solo apresentam razão solo de 0,4 sendo exceção de S5A, S6C e CX com taxa inferior a 0,4. Amostras de XB e XR têm relação superior a 0,5. A interrelação entre todos os fatores e graus de contribuição das diferentes fontes poluentes não foi possível ser definida.

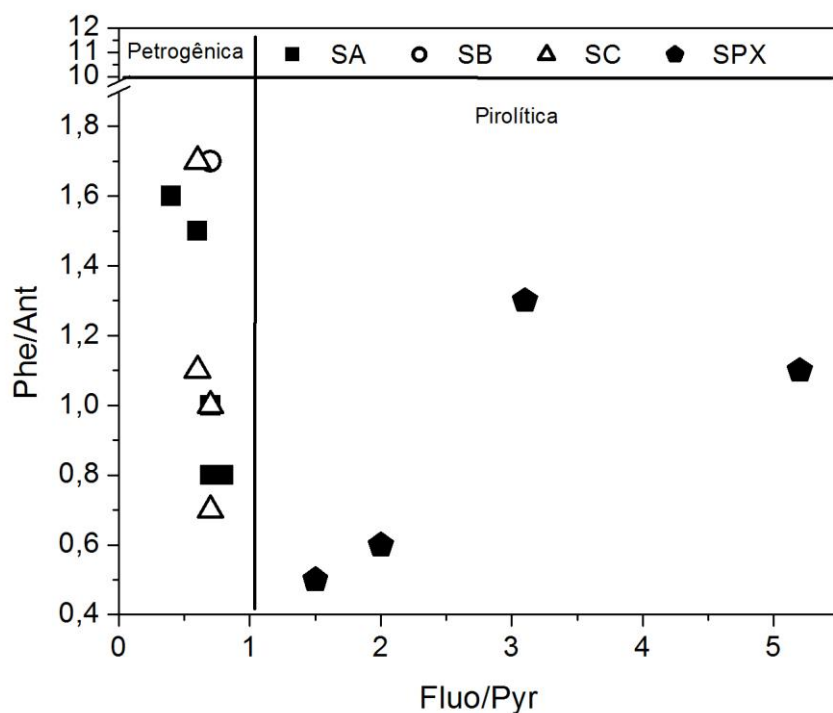


Figura 19. Razão entre Phen/Ant vs Fluo/Pyr.

3.3. Comportamento da lixiviação de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) em solos tratados com subprodutos do xisto como condicionadores

A distribuição granulométrica das amostras e o pH das mesmas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12

Distribuição granulométrica (%) das amostras de solo e dos subprodutos do xisto

Amostras	Granulometria (mm) *			pH
	< 0,25 mm	0,25 – 1 mm	1 – 2 mm	
FX	33,3	33,3	33,3	7,3
XR	33,3	33,3	33,3	4,3
CX	33,3	33,3	33,3	7,6
S4	32	37	31	5,7
S1	15	51	34	5,9
S5	25	41	34	5,6

* A porcentagem granulométrica de cada solo foi determinada de acordo com as características de cada área de solo. Os subprodutos do xisto foram triturados na mesma proporção.

Os tempos de retenção dos 16 HPAs medidos e do surrogate, 1-metil-naftaleno, foram analisados utilizando-se cromatógrafo à gas CG 7890-Agilent equipado com coluna HP5MS conforme apresentado na Tabela 13. As estruturas químicas de cada HPAs podem ser vistas na Figura 4 (p.30).

Tabela 13

Propriedades dos 16 HPAs determinados por CG-MS

HPAs	N. de anéis	^a Tempo de retenção/min
NAP	2	10,20
Me-NAP ^b	2	12,41
ACY	3	14,69
ACE	3	15,20
FLUO	3	16,71
PHE	3	19,49

ANT	3	19,63
FLT	4	22,96
PYR	4	23,59
BAA	4	27,14
CRY	4	27,24
BBF	5	30,08
BKF	5	30,15
BAP	5	30,88
BGP	6	33,55
IND	6	33,64
DBA	5	34,22

^a Valores obtidos neste trabalho utilizando coluna HP5MS; ^b surrogate.

3.3.1 HPAs presentes na fase sólida, testes de lixiviação e toxicidade

Os três métodos de extração (agitação ultrassônica, lixiviação em coluna e em batelada) foram comparados quanto à sua capacidade em informar sobre as concentrações de HPAs em solos em que foram utilizados subprodutos do xisto como condicionadores. Para este propósito investigou-se três diferentes áreas de solos com diferentes concentrações dos subprodutos do xisto (ver Tabela 6, p. 43) e os resultados foram comparados com as concentrações de HPAs presentes nos subprodutos do xisto. Como esta etapa do trabalho foi realizada no Instituto de Química de Águas, na Universidade de Karlsruhe (KIT), na Alemanha, os métodos de extração bem como o solvente utilizado seguiram a padronização alemã (DIN), que proíbe a utilização de diclorometano. Desta maneira, nesta etapa, é avaliada a concentração de HPAs removidos pela mistura dos solventes hexano e acetona (1:1), sendo considerados como a concentração máxima de HPAs presentes nas amostras. Estes valores foram comparados com testes de lixiviação em coluna e em batelada, os quais simulam a lixiviação natural que ocorre na natureza pela ação das chuvas.

Quanto à extração ultrassônica que foi realizada no perfil de 0-20 cm, a amostra de solo S5 é a que tem as maiores concentrações dos 16 HPAs, ρ (Σ 16 HPA), com $844,6 \mu\text{g kg}^{-1}$. Desta concentração, $509,6 \mu\text{g kg}^{-1}$, o equivalente a 60,3 %, são atribuídos aos HPAs com três anéis aromáticos. Comparando estes valores com os obtidos nos testes de lixiviação, os HPAs com três anéis aromáticos também foram os lixiviados em maior concentração. Sendo que, nos testes em batelada a amostra que teve a maior concentração de HPAs lixiviados foi o CX com Σ 16 HPA = $57,6 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que $31,0 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalem aos HPAs de três anéis aromáticos, o que corresponde a 53,8 %. Já nos testes de coluna de lixiviação a amostra que teve maior lixiviação de HPAs foi XR com Σ 16 HPA = $47,4 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo desta concentração, $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$ referentes à lixiviação de HPAs com três anéis aromáticos, o equivalente a 75,9 %. A Tabela 14 compara as concentrações de HPAs extraídos por ultrassom e nos ensaios de lixiviação.

A comparação das concentrações de HPAs obtidos a partir da extração ultrassônica utilizando como solvente extrator a mistura de hexano:acetona (1:1, v/v) com as concentrações das extrações por batelada e por coluna lixiviação indica a dominância de HPAs com três e quatro anéis aromáticos nas amostras S4, S1, S5, FX e CX, nas extrações por ultrassom. A amostra XR apresenta um predomínio de HPAs com dois e três anéis aromáticos. Os resultados de ambos os métodos de lixiviação indicam que os HPAs de três anéis são lixiviados, preferencialmente, em todas as amostras, com exceção da amostra de solo S1, que apresenta fração dominante de HPAs com dois anéis aromáticos, naftaleno, o qual tem volatilidade e solubilidade em água relativamente altas, devido à sua menor massa molecular (ver propriedades na Tabela 2, p.31). Isso significa, por outro lado que os HPAs carcinogênicos compostos principalmente por cinco e seis anéis, como BAP, BBF, BKF, BGP, IND e DBA (AGARWAL et al., 2009) são pouco lixiviados nas amostras de solo onde foram adicionados os subprodutos do xisto.

Os testes de toxicidade das amostras de solo S4, S1 e S5 indicam que praticamente não há nenhuma inibição bacteriana (Figura 20). Dentre os subprodutos do xisto (XR, FX e CX), apenas a amostra XR apresentou inibição bacteriana com $\text{EC}_{50} \equiv 40,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (metade da concentração máxima efetiva). A amostra de XR é o material obtido após a pirólise (retortagem). O processo de pirólise também é o responsável pelo alto conteúdo de COT da amostra XR, 630 mg L^{-1} sendo que após a pirólise, o XR tem uma composição qualitativa

semelhante ao carvão betuminoso (KLEIN et al., 1997). A EC_{50} da amostra XR pode ser atribuída à presença de substâncias semelhantes às substâncias húmicas naturais que representam toxicidade à bactéria luminescente *Vibrio fischeri* (KLEIN et al., 1997).

Entretanto, experimentos realizados por Loiber et al. (2004) usando a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* para avaliar a toxicidade dos 16 HPAs nas soluções de lixiviação do solo, estes apresentaram inibição inferior a 10% para os solos com concentração de ρ (Σ PAHs) = 742 mg kg^{-1} e para os eluatos uma concentração ρ (Σ PAHs) = $0,22 \text{ mg L}^{-1}$. Em geral os valores obtidos para extração de HPAs no trabalho realizado por Loibner et al. (2004) são muito maiores que os apresentados neste trabalho (Tabela 14). Então, podemos dizer que o conteúdo de HPAs determinado na amostra de XR não necessariamente reflete a toxicidade desta amostra devido à concentração de espécies poliaromáticas nela presentes.

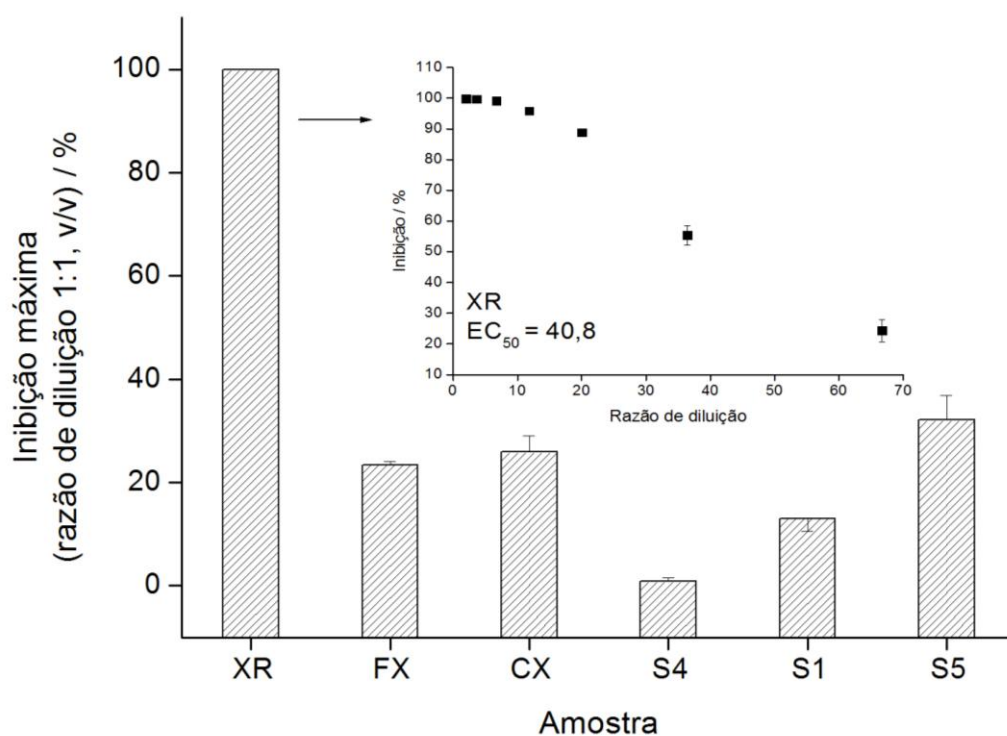


Figura 20. Inibição bacteriana máxima ($40,5 \mu\text{g L}^{-1}$) em diluição 1:1 (v/v) (expresso em porcentagem) para as amostras estudadas. O gráfico inserido apresenta o comportamento da inibição bacteriana para a amostra XR com o valor de EC_{50} .

Tabela 14

Concentração de HPAs obtidas através de extração ultrassônica e testes de lixiviação em batelada e em coluna com razão L/S = 10

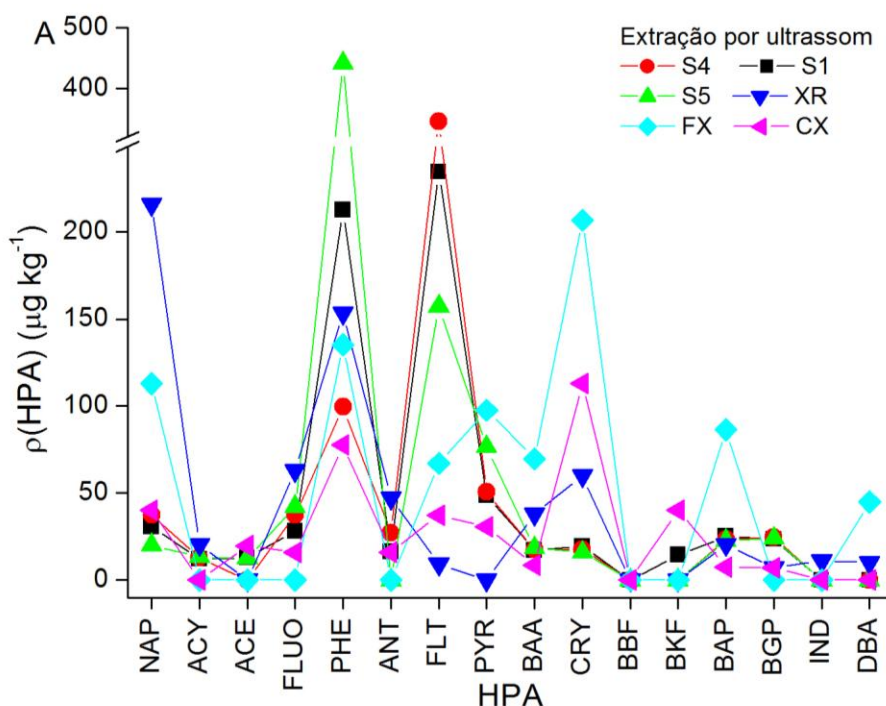
	Extração ultrassônica ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Teste em Batelada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Teste em Coluna ($\mu\text{g L}^{-1}$)
S4			
Σ HPAs	693,3	11,3	29,2
2-anéis	37,4	2,1	7,0
3-anéis	176,7	7,1	19,4
4-anéis	431,1	2,0	2,1
5- + 6-anéis	48,1	nd	< 1
S1			
Σ HPAs	695,5	10,6	36,4
2-anéis	30,8	6,7	9,0
3-anéis	282,1	1,9	21,3
4-anéis	319,7	nd	1,2
5- + 6-anéis	63,0	nd	4,99
S5			
Σ HPAs	844,6	11,0	40,0
2-anéis	20,2	2,1	4,2
3-anéis	509,6	7,0	17,0
4-anéis	268,2	1,9	10,0
5- + 6-anéis	46,7	< 1	8,8
XR			
Σ HPAs	655,5	10	47,4
2-anéis	215,9	2,4	2,2
3-anéis	283,9	7,6	30,0
4-anéis	107,1	< 1	15,0
5- + 6-anéis	48,7	< 1	< 1
FX			
Σ HPAs	820,5	4,6	26,1
2-anéis	112,9	2,1	3,6
3-anéis	135,2	2,5	17,0
4-anéis	441,1	< 1	5,5
5- + 6-anéis	131,2	< 1	< 1
CX			
Σ HPAs	414,2	57,6	43,2
2-anéis	40,3	2,3	10,2
3-anéis	129,5	31,0	24,8
4-anéis	189,5	21,6	0,44
5- + 6-anéis	54,9	2,7	7,8

* Todas as concentrações de HPAs foram calculadas baseadas no fator de correção a partir da adição do surrogate 1-Metil-Naftaleno. nd – não determinado.

Ainda podemos observar que as amostras de solo apresentam comportamento da inibição bacteriana de acordo com a Σ HPAs e com os HPAs solúveis extraídos durante o processo de lixiviação em coluna, o que pode ser observado comparando-se os dados apresentados na Tabela 14 com a Figura 20. Enquanto que os SPX não apresentam relação clara de correlação entre a inibição bacteriana e os HPAs lixiviados.

A Figura 21 mostra a concentração máxima de cada HPA nos diferentes métodos de extração. O PHE é o HPA mais abundante seguido de FLT, PYR e NAP. Resultados semelhantes foram relatados para os testes de recuperação, extração ou lixiviação (GAMST, et al, 2007; WANG et al., 2009c; SCHMIDT et al., 2010).

Especialmente a extração com mistura dos solventes orgânicos de hexano e acetona (Figura 21A) mostra altos rendimentos. Em solução aquosa, as concentrações obtidas nos ensaios de lixiviação são menores que 10% (Figuras 21B e 21C). É interessante notar, que o teste em coluna resultou, para a maioria dos HPAs, em concentrações levemente maiores do que os resultados obtidos nos testes em batelada. Isso pode ser explicado pelo maior tempo de contato entre o eluente e a amostra, de 42,5 h no teste da coluna contra 24 h no teste em batelada.



(Continuação da Figura 21 na página 86)

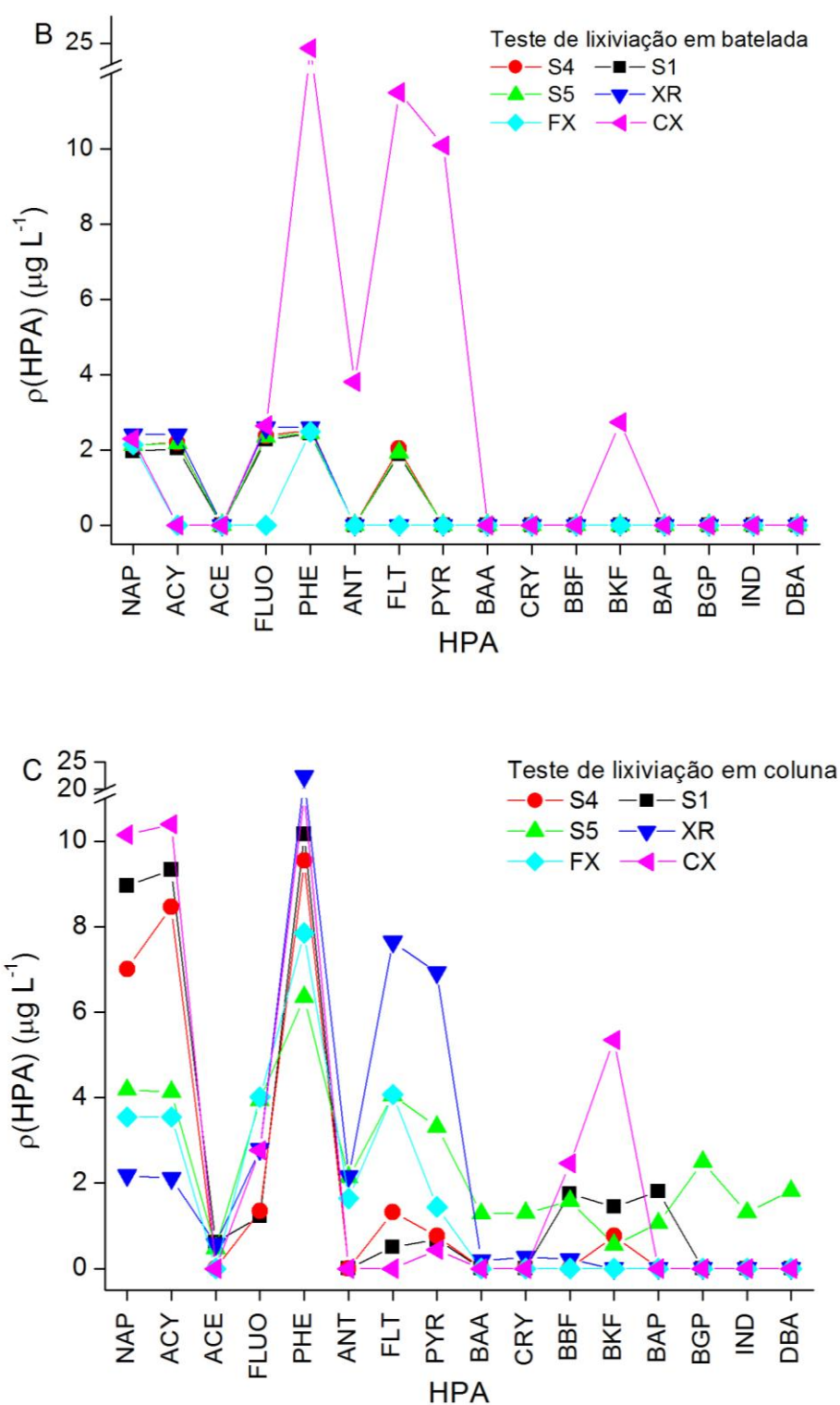


Figura 21. Distribuição da concentração dos 16 HPAs para os três métodos de extração (A) Extração por ultrassom (B) Teste de lixiviação em batelada (C) Teste de lixiviação em coluna.

Os valores de concentração obtidos a partir da extração líquido/sólido utilizando-se hexano e acetona para a extração ultrassônica seguido de análise por

CG/MS foram comparados com os valores limite estabelecidos pelas legislações relativas à qualidade do solo, solo com alterações agrícolas ou aterros para resíduos inertes. Uma preocupação especial é para o BAP pelo seu alto potencial carcinogênico (NETTO et al., 2000, AGARWAL et al., 2009). Em um documento especial da US-EPA, Faust (1994) descreve que camundongos que estiveram expostos por alguns meses a uma concentração de 923 ppm de BAP em alimentos desenvolveram problemas carcinogênicos no fígado e sangue. Assim, os resultados deste trabalho comparam os resultados obtidos com o valor limite em diferentes países: no Brasil (NBR), nos Estados Unidos (US-EPA) e na Europa (EC-E, 2009), dentre os países europeus a Alemanha (DIN) (Tabela 15).

Tabela 15

Concentração total (Σ HPA) determinada utilizando solvente orgânico (mg kg^{-1}) e lixiviação em água ($\mu\text{g L}^{-1}$) e valores limite

	Amostras					
	S4	S1	S5	XR	FX	CX
Extração ultrassônica, Σ HPAs, mg kg^{-1}	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	0,4
ρ (BAP), mg kg^{-1}	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Teste de lixiviação em batelada, Σ HPAs, $\mu\text{g L}^{-1}$	11,3	10,6	11,0	10,0	4,6	57,6
ρ (BAP), $\mu\text{g L}^{-1}$	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Teste de lixiviação em coluna, Σ HPAs, $\mu\text{g L}^{-1}$	29,2	36,4	40,0	47,4	26,1	43,2
ρ (BAP), $\mu\text{g L}^{-1}$	nd	1,8	1,1	Nd	nd	nd
<i>Valores limite ρ (Σ HPA) / ρ (BAP)</i>						
	$\mu\text{g L}^{-1}$			mg kg^{-1}		
<i>NBR – 10004^a / Cetesb^b</i>	(- / 70) ^a			(- / 0,4) ^b		
<i>DIN EN 15527</i>	- / -			20 / 2		
<i>EPA 8270 C/8270 SIM</i>	- / 10			200 / 0,7		

- valor não apresentado; nd – valor não determinado.

NBR: dispõe sobre a concentração de HPAs em testes de lixiviação em água.

CETESB: dispõe sobre a concentração de HPAs em solos agrícolas e em águas subterrâneas.

DIN: dispõe sobre a concentração de HPAs em aterros sanitários inertes.

EPA: dispõe sobre a concentração de HPAs determinados a partir de solos e sedimentos utilizando análise por CG/MS.

Em alguns países europeus o valor limite geralmente é mais rigoroso, sendo aplicado a todos os tipos de resíduos, incluindo os resíduos inertes e não perigosos.

A concentração máxima determinada para a Σ HPAs nas amostras investigadas foi de $57,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se que a concentração máxima determinada está abaixo da concentração estabelecida para o BAP individualmente definida pela NBR. Em geral, os resultados deste trabalho indicaram somatório da concentração de HPAs lixiviado bem abaixo das concentrações limites estabelecidos pela legislação brasileira.

No que diz respeito à lixiviação, estudos sobre a interação dos HPAs com COT natural foram realizados. Primeiro, a eluição do COT durante os testes em coluna de lixiviação foram monitorados apresentando desvio padrão menores que 5 %. Os ensaios de coluna indicaram que a concentração de COT diminuiu com o aumento da razão L/S (Figura 22). Efeito semelhante foi descrito por Keijzer et al. (2002).

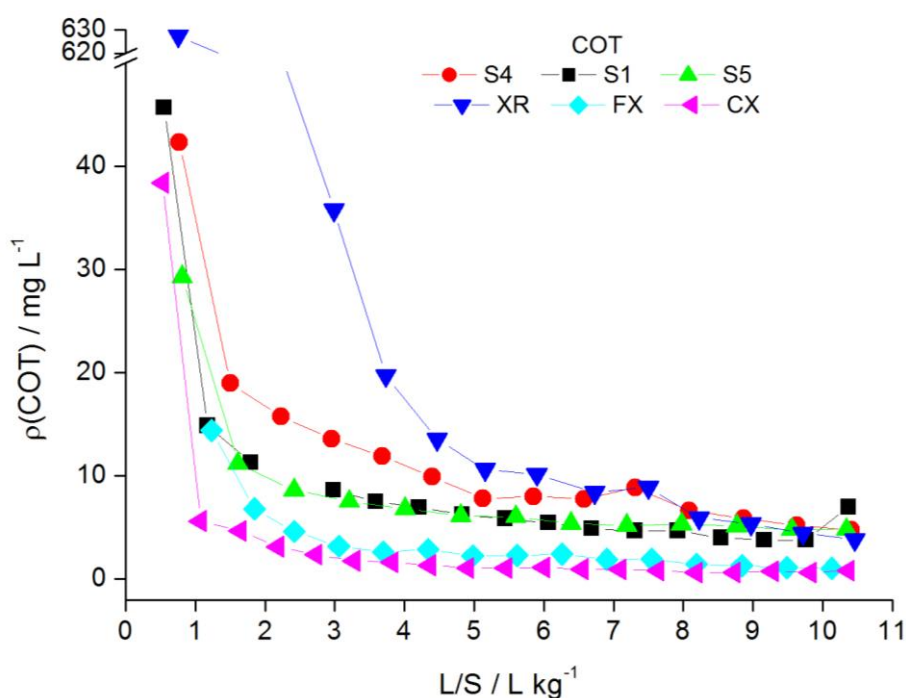


Figura 22. Variação das concentrações de COT (mg L^{-1}) em função da razão L/S (L kg^{-1}).

Para determinar a influência da concentração de COT nas extrações de HPAs foi realizado experimento simulado para avaliar a recuperação de HPAs em amostra de água do Lago Hohloh, atuando como um controle. As concentrações de HPAs recuperados foram quantificadas e os resultados indicaram que os HPAs não foram totalmente extraídos devido ao conteúdo de matéria orgânica natural, com perdas de 31,9 % para HPAs com dois anéis aromáticos (NAP), 9,7 % para HPAs com três anéis aromáticos, 15,7 % para HPAs com quatro anéis aromáticos, 19,7 % para HPAs com

cinco anéis aromáticos e 9,8 % para HPAs com seis anéis aromáticos. A afinidade de HPAs e a matéria orgânica do solo também foi descrita por Li et al. (2010). Desta forma, em testes de recuperação, bem como nos testes de coluna de lixiviação observamos que as concentrações de HPAs e COT apresentaram comportamento inverso. A Figura 23 mostra a eluição do NAP em teste de lixiviação em coluna. Neste caso, para cada razão L/S foi tomada a concentração de NAP e de COT continuamente. Tendências semelhantes foram observadas para os outros 15 HPAs. A interação entre o carbono orgânico e os HPAs também foi descrita por Schlautman e Morgan (1993). A distribuição e o transporte da matéria orgânica refratária, material coloidal e compostos orgânicos como HPAs são fortemente interdependentes (BERGENDAHL, 2005). A matéria orgânica dos solos e sedimentos é rica em material húmico com estrutura aberta e cavidades hidrofóbicas, onde as estruturas de HPAs podem ser acomodadas (SCHLAUTMAN e MORGAN, 1993). A Figura 23 (com erros inferiores a 10 %) mostra que os HPAs lixiviáveis certamente aumentam com a diminuição do conteúdo de matéria orgânica, comportamento este semelhante ao que foi discutido por Loibner et al., (2004).

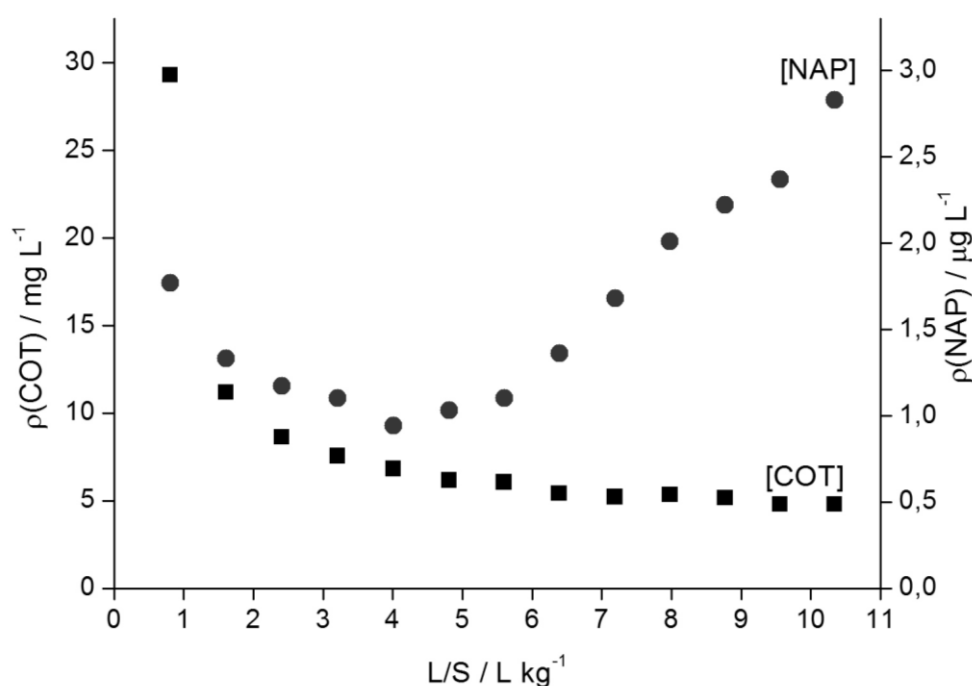


Figura 23. Comportamento da lixiviação do NAP ($\mu\text{g L}^{-1}$) e COT (mg L^{-1}) da amostra S5 em função do aumento da razão L/S (L kg^{-1}).

3.4. Disponibilização de nutrientes a partir de amostras de solo e subprodutos do xisto

3.4.1. Comportamento de solubilização de nutrientes utilizando testes de lixiviação em batelada

Os testes de lixiviação em batelada são caracterizados pelo constante contato do material sólido com o eluente, apresentando maior dependência de pH e mais baixa concentração de metais dissolvidos em solução aquosa do que a concentração total determinada no material seco (ROUSSAT et al., 2008). O risco potencial de metais em solos, no que diz respeito à sua mobilidade e do significado “ambiente tóxico”, é determinado pela sua separação sólido-solução ao invés da concentração total do metal (DIJKSTRA et al., 2004). A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) a qual dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo (2005) apresenta os valores orientadores para B e Zn total (peso seco, mg kg^{-1}) em solo agrícola. Os resultados da dissolução de boro e zinco são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16

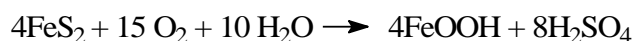
Elementos selecionados, boro e zinco, determinados nas amostras sólidas

Amostras	Concentração dos elementos em mg kg^{-1} ^a	
	B	Zn
FX	101 (± 0)	86 (± 3)
XR	117 (± 2)	88 (± 1)
CX	66 (± 3)	42 (± 1)
S4	99 (± 1)	46 (± 1)
S1	99 (± 2)	45 (± 1)
S5	101 (± 1)	46 (± 1)
Concentrações máximas admitidas (mg kg^{-1})		
CETESB	B	Zn
	nd	450

^a Concentrações determinados através de digestão ácida (Solução de água régia – 3 HCl : 1 HNO₃). nd – não definido.

O estudo dos eluatos obtidos nos testes de lixiviação por batelada apresentaram valores de pH variando entre 4,3 (XR) a 7,6 (CX). O menor valor de pH foi observado

para a amostra de XR. Sabendo-se que o XR é o xisto após ter sido submetido a pirólise (processo de retortagem) sugerimos que este processo é o responsável pela diminuição do pH da solução de XR porque após o XR ficar disposto nas pilhas de armazenamento, este material é oxidado pelo oxigênio do ar, com formação de ácido sulfúrico e goetita, a partir da oxidação da pirita de acordo com a equação 3 já anteriormente descrita:



Pirita

Goetita

Em consequência desta reação química redox, a concentração de sulfato dissolvido na solução de lixiviação do XR é superior às demais amostras. Já os maiores teores de COT na solução da água de lixiviação do XR poderia ser consequência da formação de estruturas orgânicas durante o processo de retortagem ou como resultado das reações oxidativas provocadas pelo oxigênio do ar. As soluções de lixiviação do FX e do CX apresentaram os maiores valores de pH: 7,3 e 7,6, respectivamente (Tabela 17). As soluções de lixiviação para todas as amostras de solo apresentaram valor de pH entre 5,6 (S5) e 5,9 (S1).

Tabela 17

Médias e desvio padrão para as concentrações das soluções de lixiviação das amostras de solo e subprodutos do xisto

Amostra	pH (sd ≤ 0,01)	κ , $\mu\text{S cm}^{-1}$ (sd ≤ 0,14 %)	COT, mg L^{-1} (sd ≤ 12%)	CI, mg L^{-1} (sd ≤ 2%)		
				SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
FX	7,3	15500	9,8	845,1	< 0,5	< 0,5
XR	4,3	3330	28,9	2546,7	< 0,5	< 0,5
CX	7,6	712,2	4,2	295,6	< 0,5	< 0,5
S4	5,7	37,8	12,0	4,6	9,0	1,4
S1	5,9	39,5	9,9	7,3	7,1	1,4
S5	5,6	39,2	7,9	7,4	6,7	1,1

Abaixo do limite de detecção ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$)

A amostra S4, referente à área sem adubação com os subprodutos do xisto tem a solução lixiviada com a menor condutividade elétrica (χ) e concentração de sulfato e os maiores valores de COT que os outros solos onde foram aplicados os subprodutos do xisto como condicionador de solo. Na Tabela 17 pode-se observar que os SPX

apresentam altas proporções de carbono orgânico total e sais inorgânicos bem como alta concentração de íons sulfato. As concentrações dos íons nitrato e cloreto estão abaixo do limite de detecção da técnica, de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, não sendo determinados nos subprodutos do xisto.

A concentração de alguns elementos minerais essenciais, K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , P, B, Fe, Zn, Mo, Cl^- e S (analisado na forma de SO_4^{2-}) e de elementos com caráter tóxico como Cr e V foram determinados nas amostras de FX, XR e CX. Cr e V foram determinados nas amostras de solo (S4, S5 e S1) sendo determinados na forma solúvel na solução de lixiviação e a concentração total a partir da massa seca, utilizando água régia. Os elementos B e Zn foram determinados em todas as amostras e por isso o comportamento destas espécies será discutido a seguir. As concentrações solúveis de Mo e Ni nas amostras de solo, de Cr nos subprodutos do xisto e V em todas as amostras estavam abaixo do limite de detecção da técnica de ICP-OES ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ para Ni, V e Zn e $3 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Cr). A concentração total de massa seca dos elementos determinados está entre 18 a 71 mg kg^{-1} para Cr, 5 a 12 mg kg^{-1} para Mo, 58 a 144 mg kg^{-1} para V. Estas concentrações estão dentro dos limites definidos pela legislação brasileira (CETESB) para massa seca de solos agrícolas, a qual apresenta limite de 150 mg kg^{-1} para Cr, 50 mg kg^{-1} de Mo e não define limite de concentração máxima permitida para o V. Dentre estes elementos, observou-se lixiviação de B e Zn nos eluatos dos testes de lixiviação em batelada. Assim, mesmo sendo B e Zn elementos essenciais para as plantas, há a preocupação ambiental de sua concentração no solo ou em resíduos. A concentração determinada nas amostras sólidas (Tabela 16) é inferior ao limite de concentração definido pela legislação brasileira como sendo o limite de intervenção agrícola (CETESB). Em geral, a lixiviação de Zn em amostras de solo e nos subprodutos do xisto está abaixo da concentração limite definida pela legislação brasileira. De acordo com CETESB a concentração limite proibida em água subterrânea para B e Zn é acima de 500 e 5000 mg L^{-1} , respectivamente. Já a regulamentação definida pela portaria do Ministério da Saúde – MS 518/2004 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, o limite máximo de Zn em água potável é de 5 mg L^{-1} . No entanto, a MS 518/2004 não define valores para o B em água potável, enquanto que a resolução 357/2005 do CONAMA para corpos de água e lançamento de efluentes em água doce define concentrações

máximas de $0,18 \text{ mg L}^{-1}$ para Zn e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para B. Assim, as concentrações de B e Zn nos eluatos estão abaixo das resolução observadas (CETESB, ANVISA e CONAMA) (Figura 24). A Figura 24 ainda indica que os resultados que relacionam as concentrações de B e Zn presentes nos SPX quando aplicados no solo e a lixiviação dos mesmos não apresenta alterações significativas nas concentrações de B e Zn nas amostras dos solos analisados. Isso indica que o tratamento agrícola realizado não influencia nas concentrações dos micronutrientes B e Zn a ponto de serem observadas alterações nos resultados obtidos a partir das simulações realizadas em laboratório. De acordo com Epstein et al. (1965) as plantas precisam de pelo menos 20 mg kg^{-1} por hectare ($0,002\%$ por hectare) de B e de Zn (EPSTEIN, 1965) para um eficiente crescimento das plantas e para esta mobilização ser adequada agronomicamente.

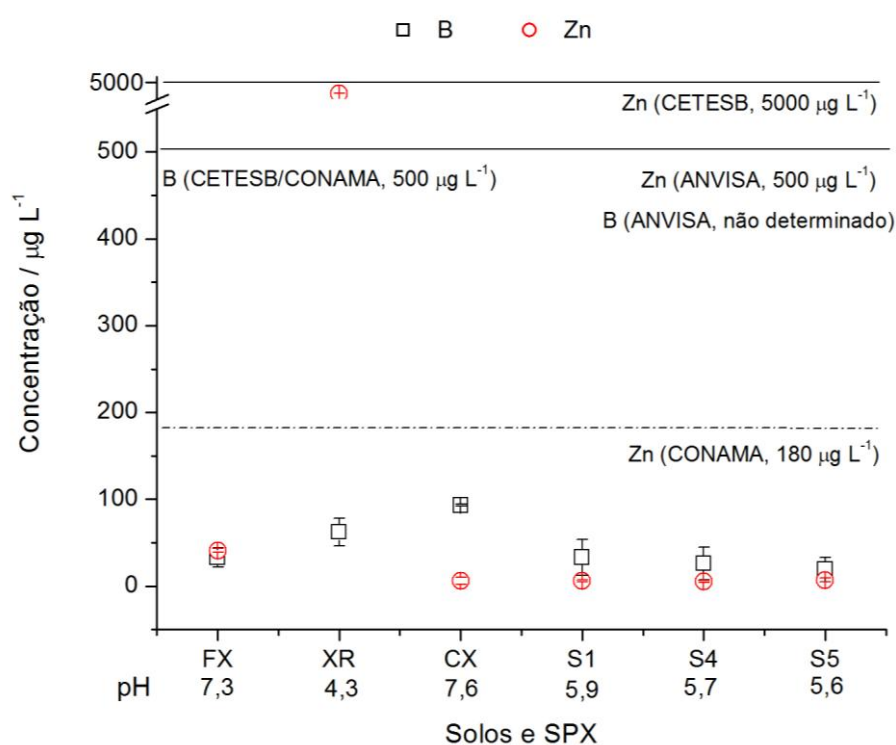


Figura 24. Comparação do comportamento do boro e do zinco a partir dos testes de lixiviação em batelada realizados em laboratório. Para orientação, são dados os valores limites para as concentrações dos eluatos de acordo com a legislação vigente definida para águas subterrâneas pela CETESB, para água potável pela ANVISA (MS 518/2004) e de acordo com a resolução do CONAMA (357/2005) para lançamento de efluentes em água doce.

A presença de molibdênio foi detectada nas amostras de FX e CX em concentrações de 15 e 39 mg kg⁻¹, respectivamente. As amostras de XR, S4, S1 e S5 apresentaram concentração total de Mo abaixo do limite de detecção por ICP-OES (10 µg L⁻¹). Em baixas concentrações o molibdênio atua como fertilizante para as plantas, contribuindo para a fixação de nitrogênio e para o crescimento das plantas. Recentemente, observou-se que é o Mo, e não o potássio, como se pensava até então, o nutriente que determina a velocidade de fixação de N por bactérias em solos tropicais (BANDYOPADHYAY et al., 2008; BARRON et al., 2008). Bandyopadhyay et al. (2008) discutem como consequência da adubação com Mo houve aumento da nodulação nas raízes em mais de 100 %, indicando maior de fixação de N em 20 %. Outra observação importante é que devido à correlação em diagonal da Tabela Periódica, o vanádio substitui o molibdênio como micronutriente importante para a fixação biológica de nitrogênio por leguminosas.

Dos nutrientes lixiviados a partir dos subprodutos do xisto foi observado que a amostra de XR apresenta comportamento diferente em comparação com a FX e CX, provavelmente devido ao aquecimento e “intemperização” do material durante o processo de retortagem. Uma razão para isso é o menor pH da solução de lixiviação do XR, conforme discutido acima. Os fertilizantes de xisto interagem quando em contato com o solo e quase todos os nutrientes, demonstram maior solubilização no solo quando XR é adicionado. A Tabela 18 mostra as concentrações de nutrientes essenciais K⁺, Na²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, P e Si determinados através dos testes de lixiviação em batelada. A Tabela 17 ainda mostra as concentrações de SO₄²⁻ e Cl⁻ nos eluatos das amostras de solo analisadas.

Tabela 18

Médias e desvio padrão para as soluções de lixiviação das amostras de solo e subprodutos do xisto

Amostra	Ca	K	Mg	Na	P	Si
	µg L ⁻¹					
FX	297,4 (± 4,8)	6,6 (± 0,1)	56,2 (± 0,1)	10,8 (± 0,3)	<	1,3 (± 0,09)
XR	550,6 (± 1,7)	0,8 (± 0,3)	256,0 (± 0,4)	3,5 (± 0,5)	<	2,4 (± 0,1)
CX	57,2 (± 4,8)	4,0 (± 0,1)	15,2 (± 1,5)	40,6 (± 3,1)	<	1,3 (± 0,05)
S4	3,3 (± 0,01)	1,2 (± 0,6)	2,0 (± 0,1)	1,0 (± 0,7)	0,03 (± 1x10 ⁻³)	2,9 (± 0,2)
S1	3,6 (± 0,3)	1,6 (± 0,7)	2,1 (± 0,1)	0,9 (± 0,4)	0,05 (± 4x10 ⁻³)	3,1 (± 0,1)
S5	2,9 (± 0,2)	2,4 (± 0,6)	1,7 (± 0,1)	0,8 (± 0,4)	0,03 (± 1x10 ⁻³)	2,9 (± 0,1)

(<) Abaixo do limite de detecção, 20 µg L⁻¹

De acordo com Pédrot et al., (2008), K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Si, B e V tem relação com as fases coloidais, e pertencem ao chamado grupo “verdadeiramente” dissolvido. O Cu é uma espécie considerada como parte de um grupo intermediário, enquanto o Al, Cr, Mo e Fe são freqüentemente levados pela fase orgânica coloidal. As faixas de concentração dos metais solubilizados determinados nos eluatos que não haviam sido discutidos até o presente momento são apresentadas na Tabela 19, juntamente com o valor limite de concentração definido pela legislação brasileira.

Tabela 19

Médias e desvio padrão de alguns metais dissolvidos em teste de lixiviação em batelada para amostras de solo e de subprodutos do xisto

Amostra	Al	Ba	Cu	Fe
	$\mu g L^{-1}$			
FX	7 (\pm 1)	37 (\pm 1)	9 (\pm 1)	9 (\pm 3)
XR	50023 (\pm 1564)	23 (\pm 0)	111 (\pm 6)	3987 (\pm 401)
CX	24 (\pm 10)	38 (\pm 3)	< 5	7 (\pm 4)
S4	9967 (\pm 548)	27 (\pm 4)	10 (\pm 1)	1479 (\pm 189)
S1	10263 (\pm 19)	28 (\pm 4)	11 (\pm 1)	1729 (\pm 110)
S5	9755 (\pm 1224)	25 (\pm 4)	9 (\pm 1)	1560 (\pm 97)
<i>NBR 10004/CETESB/ANVISA,</i> ($\mu g L^{-1}$)	200	700	2000	300

(<) Abaixo do limite de detecção

NBR: Norma Brasileira que define limite máximo dos elementos no extrato obtido a partir de testes de lixiviação, em concordância com a US-EPA SW-846.

CETESB: Valores orientadores em água subterrânea.

ANVISA: Valores orientadores para água potável.

As amostras dos solos estudadas neste trabalho são classificadas como Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico - PVAa (denominado Argissolo em conformidade com a classificação americana), por apresentarem altas concentrações de Al e Fe, como características naturais. Os solos brasileiros contêm altas concentrações dos óxidos de ferro como hematita (Fe_2O_3) e goetita ($FeOOH$). As cores marrom, vermelha e amarela dos perfis dos solos são resultado da presença de óxidos de ferro (SHERMAN e WAITE, 1985; FERNANDES, 2004). Na composição do XR, há alta concentração de

ferro devido à presença de pirita (FeS_2) (BHARGAVA, 2005) e formação de goetita durante o processo de pirólise. As altas concentrações dos elementos dissolvidos ferro, alumínio e cobre na solução de lixiviação do XR não tem grande influência nas concentrações dos solos S1 e S5 que tiveram adição de XR como condicionador de solo. Estes resultados sugerem diferentes formas de complexos solúveis formados entre esses metais e ligantes presentes no XR.

3.4.2. Comportamento de solubilização de nutrientes utilizando testes de lixiviação em coluna

Com exceção da amostra de XR que apresenta valor de pH na faixa de 3,5 e 4,5 os eluatos obtidos nos testes de lixiviação em coluna tem os valores do pH variando entre 6,0 e 8,5 (Figura 25). Os valores de pH mantem-se ligeiramente na mesma escala com o aumento da razão líquido/sólido (L/S), enquanto os valores da condutividade elétrica (χ) (Figura 26) diminuem nas mesmas condições.

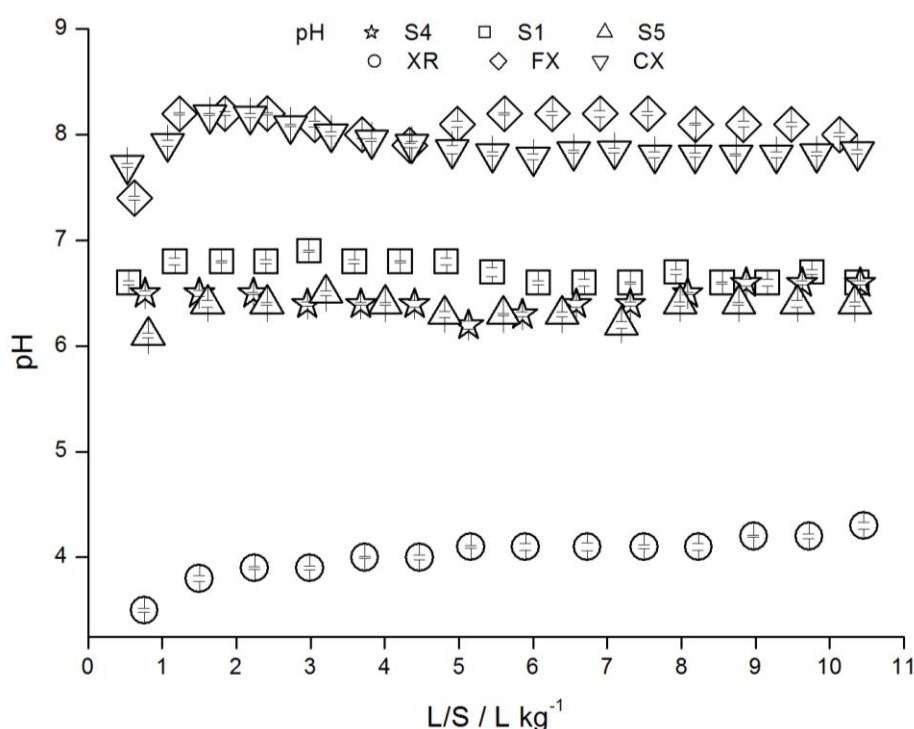


Figura 25. Valores de pH a partir dos eluatos coletados nos testes de lixiviação em coluna das amostras de solo e subprodutos de xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}). Barra de erros máximos ($\pm 0,03$).

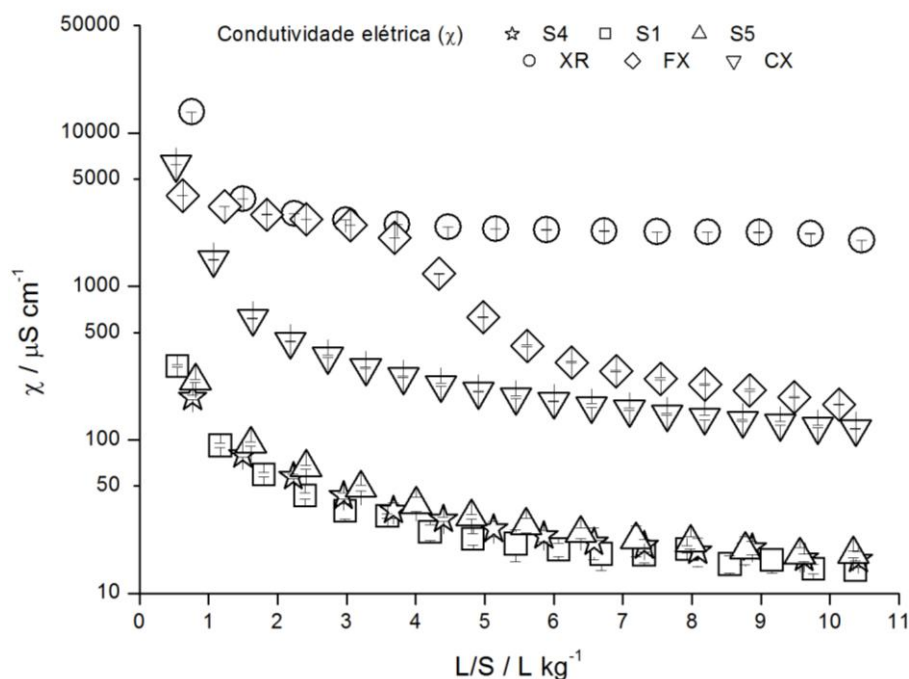


Figure 26. Valores de condutividade elétrica a partir dos eluatos coletados nos testes de lixiviação em coluna das amostras de solo e subprodutos de xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}). Barra de erros máximos ($\pm 0,03$).

A concentração dos elementos minerais essenciais solúveis para as plantas cálcio, magnésio, potássio e sódio nos eluatos obtidos a partir do sistema de lixiviação por coluna foram semelhantes entre si (Figuras 27 e 28). Isto é provavelmente devido a diferença entre os tempos de contato entre o eluente e a amostra, de 42,5 h nos experimentos em coluna contra 24 h de testes de lixiviação em batelada. O comportamento de lixiviação destas espécies pode ser visto nas Figuras 27 e 28. Para os outros elementos dissolvidos nos eluatos dos ensaios em batelada a concentração é maior do que nos testes de lixiviação em coluna. É o caso do cobre e do bário, que não foram determinados nos eluatos dos testes em coluna de lixiviação. A dissolução de ferro em coluna de lixiviação foi muito inferior aos testes de lixiviação em batelada, com exceção do XR que teve mobilização total de ferro cerca de 3,7 vezes maior do que nos testes em batelada ($3987 \pm 401 \mu\text{g L}^{-1}$ no teste batelada e $14\,698 \pm 5 \mu\text{g L}^{-1}$ nos testes de coluna). Para a amostra S4 o ferro teve dissolução de $56 \mu\text{g L}^{-1}$ nos ensaios em coluna, e para as amostras de FX e CX $\rho (< 6 \mu\text{g L}^{-1})$, S1 e S5 $\rho (< 30 \mu\text{g L}^{-1})$ a dissolução foi menor do que o limite de detecção da técnica.

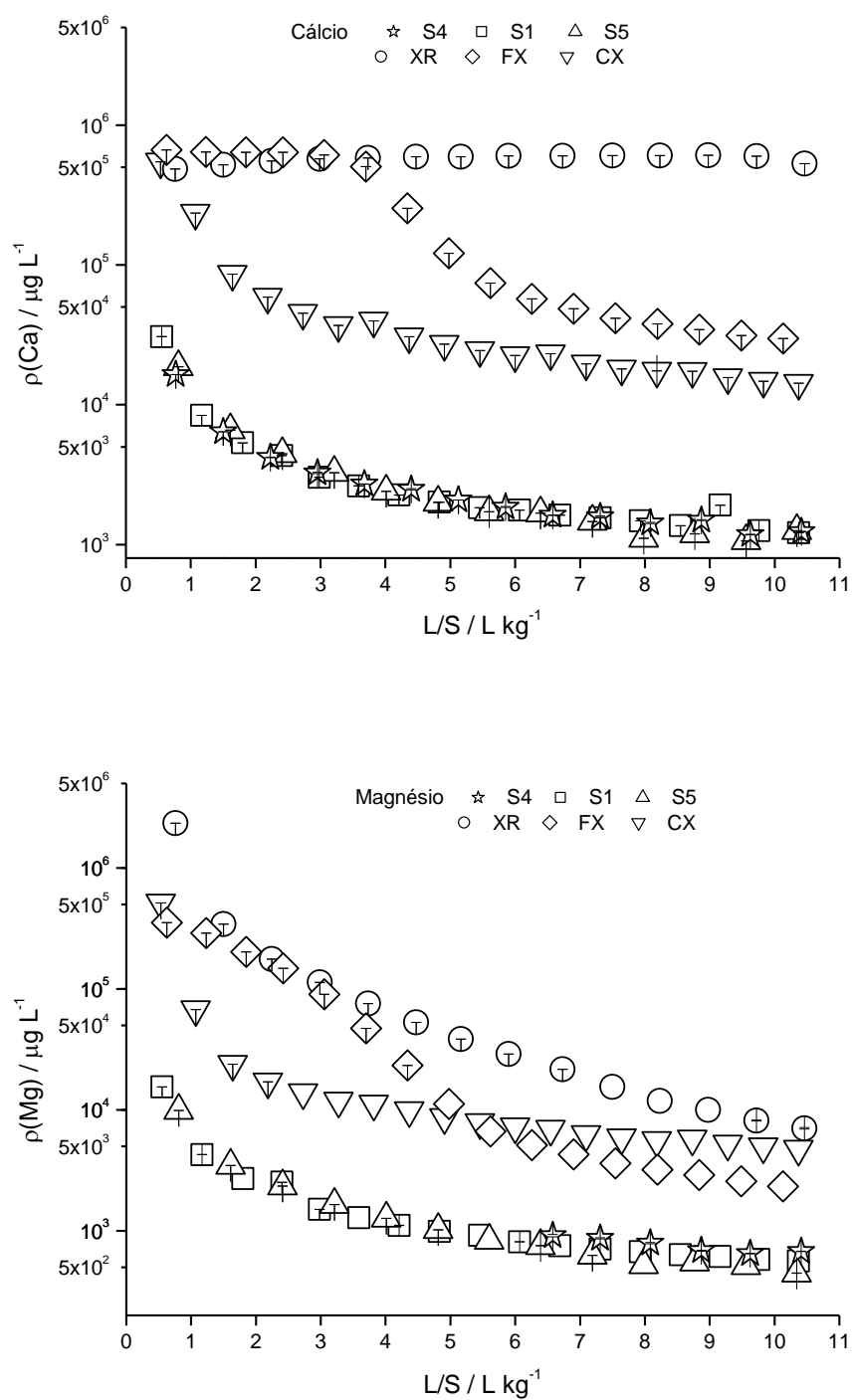


Figura 27. Comparação entre a concentração de solubilização dos metais Ca^{2+} e Mg^{2+} nas amostras de subprodutos do xisto e solo em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.

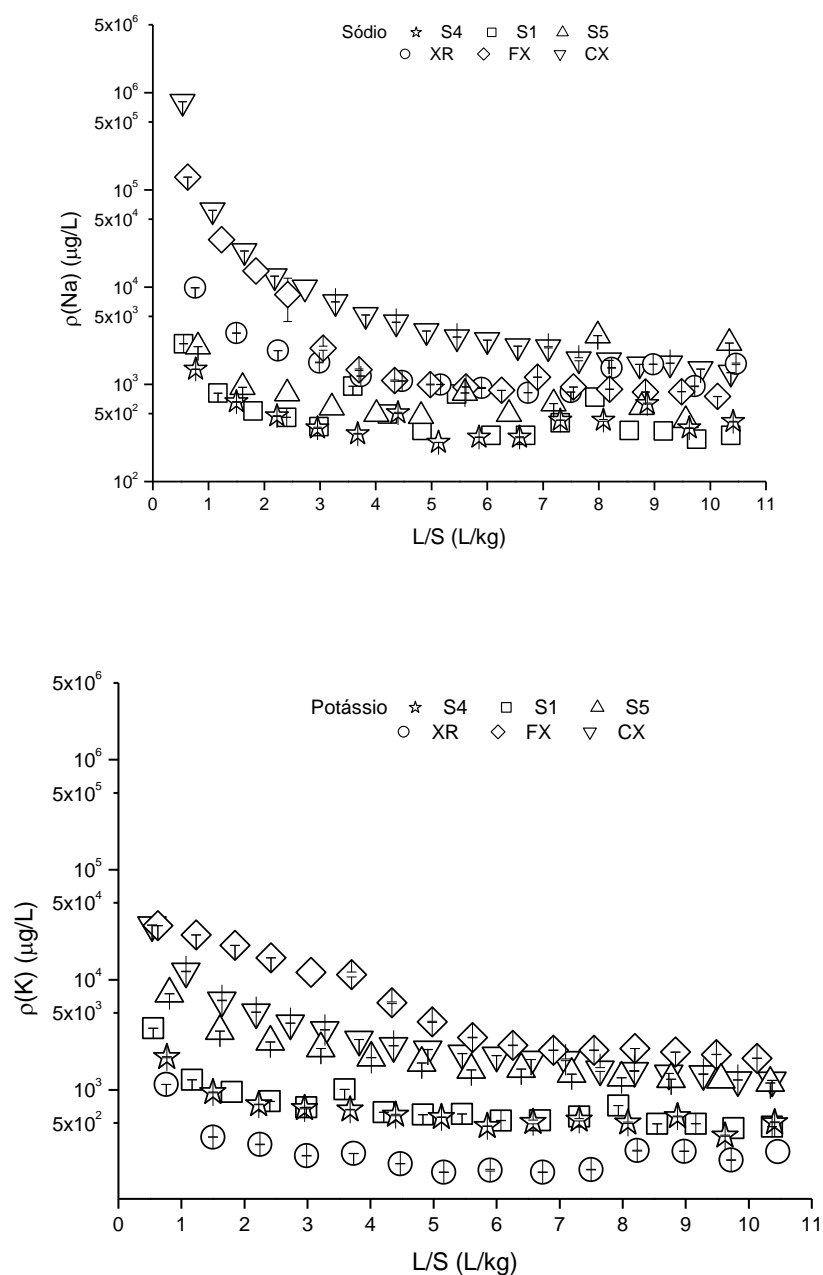


Figura 28. Comparação entre a concentração de solubilização dos metais K^+ e Na^+ nas amostras de subprodutos do xisto e solo em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.

As concentrações dos elementos que puderam ser determinadas em todas as razões L/S a partir dos testes em coluna em todas são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20

Concentração total dos elementos dissolvidos nos eluatos usando testes de lixiviação em coluna na razão

L/S 10

	Amostras ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	FX	XR	CX	S4	S1	S5
Al	< 5	59525 (± 9)	21 (± 0)	121 (± 2)	51 (± 0)	46 (± 0)
B	63 (± 1)	110 (± 0)	124 (± 1)	178 (± 3)	29 (± 3)	105 (± 0)
Ca ²⁺	271123 (± 5)	576333 (± 14)	67399 (± 2)	3441 (± 11)	4121 (± 2)	3636 (± 3)
K ⁺	8874 (± 52)	310 (± 1)	4505 (± 11)	690 (± 8)	829 (± 1)	2246 (± 1)
Mg ²⁺	72508 (± 1)	233548 (± 18)	38212 (± 0)	333 (± 3)	2048 (± 0)	1855 (± 1)
Na ⁺	12394 (± 0)	2052 (± 10)	49290 (± 11)	491 (± 5)	597 (± 0)	1115 (± 1)
S	296016 (± 13)	951460 (± 34)	119541 (± 6)	491 (± 5)	2828 (± 8)	4089 (± 14)
Si	1827 (± 20)	3355 (± 14)	1874 (± 7)	1886 (± 20)	1559 (± 2)	1850 (± 3)

A lixiviação de boro (Figura 29), silício (Figura 30), enxofre (Figura 31) e alumínio (Figura 32), que são minerais essenciais na liberação de nutrientes para as plantas tem o mesmo comportamento dos metais alcalinos. Os elementos solúveis eluídos nos testes em coluna de lixiviação, neste caso, foram, em geral, superiores aos testes de lixiviação por batelada.

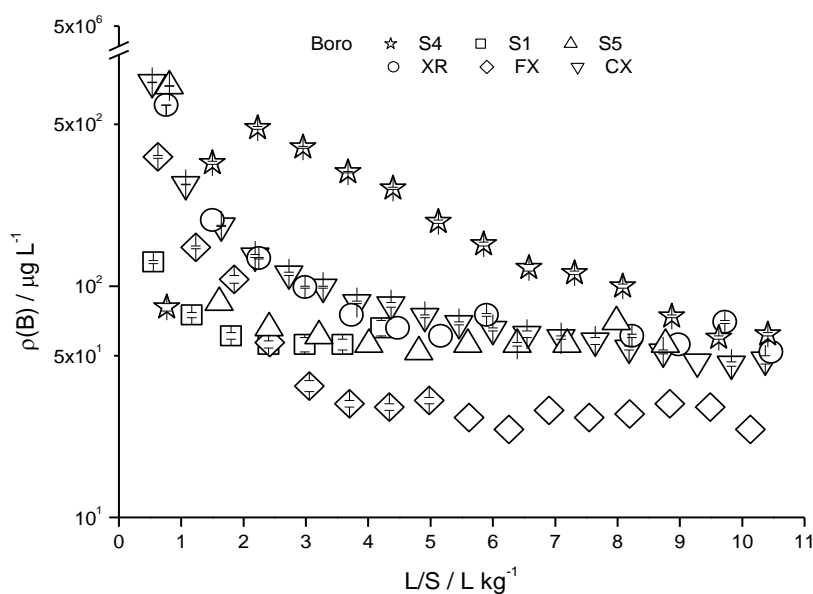


Figura 29. Comparação entre a concentração de B solubilizado nos eluatos das amostras de solo e subprodutos do xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.

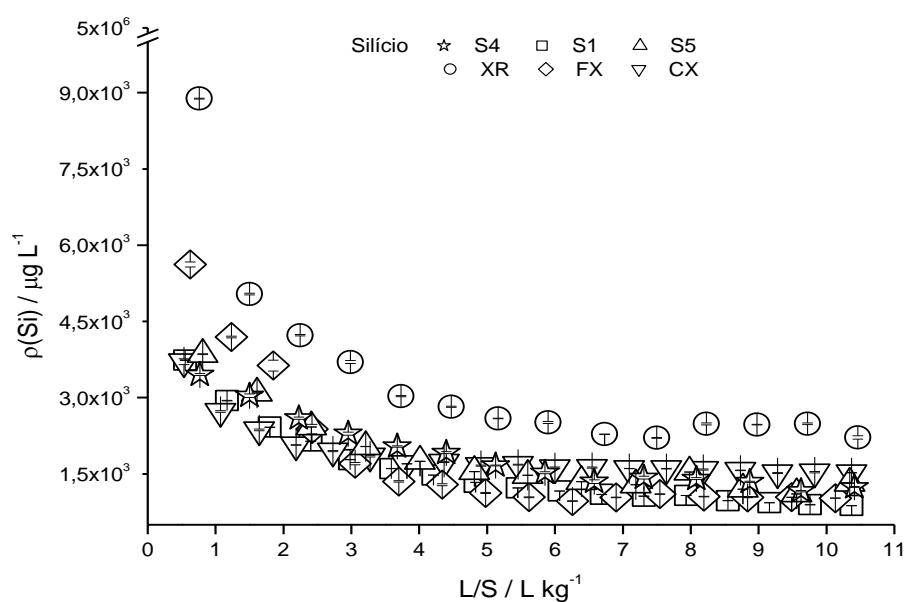


Figura 30. Comparação entre a concentração de Si solubilizada nos eluatos das amostras de solo e subprodutos do xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.

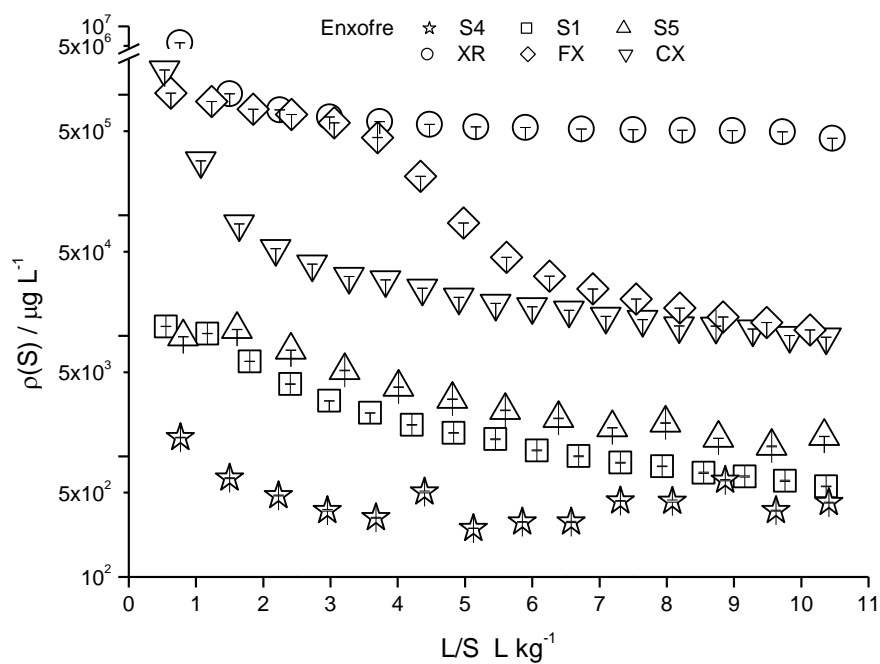


Figura 31. Comparação entre a concentração de S solubilizado nos eluatos das amostras de solo e subprodutos do xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.

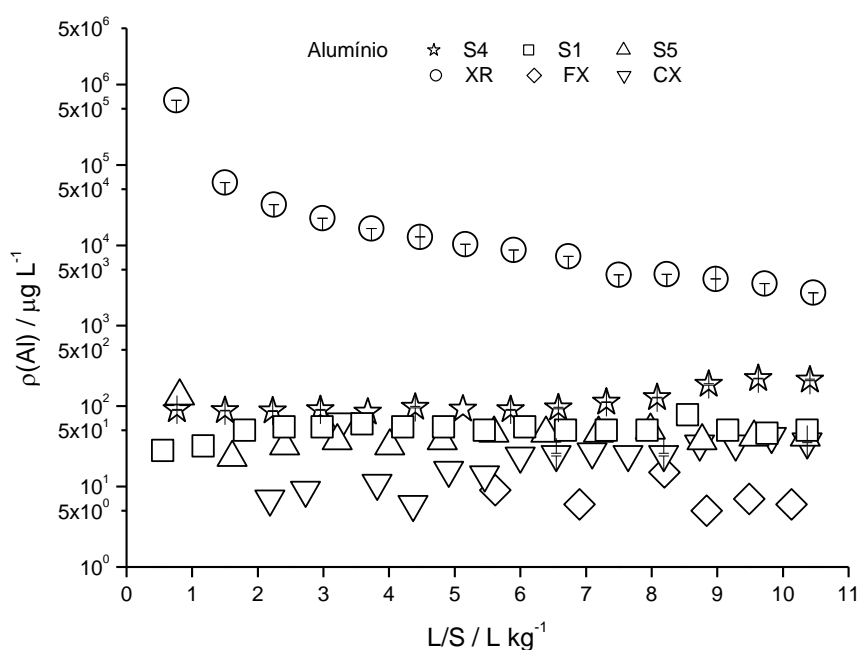


Figura 32. Comparação entre a concentração de Al solubilizado nos eluatos das amostras de solo e subprodutos do xisto em função da razão L/S (L kg^{-1}) através de testes de lixiviação em coluna.

De acordo com Merian (1991) em geral, com o aumento do pH a capacidade de mobilização de íons metálicos aniônicos no solo aumenta, mas a mobilidade dos cátions diminui. A mobilidade relativa, depende do pH. Merian (1991) apresenta estudos que descrevem que com o aumento do valor de pH também aumenta a liberação de Cu e Mo. O efeito oposto é observado para Mn, Ni e Zn, que diminuem a liberação com o aumento do pH. A Tabela 21 descreve a mobilidade de alguns metais solubilizados neste estudo em função da faixa de pH (MERIAN, 1991).

Tabela 21

Mobilidade de alguns metais em solo (MERIAN, 1991)

Faixa de pH	Elemento	Mobilidade
4,2 – 6,6	Ni, Zn	Relativa
	Cr	Moderada
	Cu	Lenta
6,7 – 8,8	Cr	Relativa
	Zn	Moderada
	Cu, Ni	Lenta

A mobilidade de um elemento no ambiente terrestre e aquático é refletida pela relação da fração dissolvida e a fração sólida. Isto ocorre primeiramente por influência da *absorção* e, conseqüentemente, devido as *interações* que ocorrem nos diferentes ambientes. No que diz respeito à mobilidade dos elementos nos sedimentos é muito importante saber se a concentração foi determinada por *adsorção/dessorção* ou por *precipitação/dissolução* (MERIAN, 1991; DELAY, 2010).

Os resultados deste estudo, ilustrados especialmente pelas Figuras 29 à 32 estão de acordo Delay et al. (2007) que discutem que, em geral, a mobilização dos componentes inorgânicos é maior na fase inicial de eluição por haver maior concentração disponível dos elementos. Avaliando a questão de poluição ambiental os resultados dos elementos solubilizados indicam que as concentrações eluídas estão de acordo com limites estabelecidos pela legislação. Isto indica que a disponibilidade de nutrientes para as plantas acontecerá gradativamente em concentrações adequadas para as plantas, sem riscos ambientais. No entanto, ainda assim, sugere-se o contínuo estudo e acompanhamento da área em que os testes agronômicos vem sendo realizados ainda por vários anos para que seja possível avaliar se há segurança ambiental da área.

4. CONCLUSÃO

O xisto e seus derivados são analogamente bons exemplos de solos em diferentes estágios de intemperismo. No processo de pirólise da Petrosix, o mineral de ferro divalente, a pirita, é oxidado a goetita e a caolinita, provavelmente, a partir do “intemperismo” da albita. Dos 16 HPAs prioritários (US-EPA), das amostras de subprodutos do xisto, apenas naftaleno, fluoreno, fenantreno e benzo(k)fluoranteno foram determinados em mais altas concentrações. As reações de oxidação e processos de evaporação que ocorrem na superfície da pilha de armazenamento explicam os baixos níveis de fluoranteno e de naftaleno detectados na amostra de xisto retornado retirados da superfície de armazenamento em comparação às concentrações obtidas no interior da pilha. No entanto, as amostras analisadas, em geral, continham os 16 HPAs em concentrações inferiores ao limite estabelecido pela US-EPA para amostras sólidas ($660 \mu\text{g kg}^{-1}$). Os resultados também indicam que a extração com CH_2Cl_2 remove além dos HPAs o mineral goetita, sugerindo a interação entre as estruturas de goetita e os HPAs presentes nos subprodutos do xisto. O método utilizado neste estudo é adequado para analisar amostras complexas. A determinação da interação entre óxidos de ferro e HPAs em amostras ambientais é um desenvolvimento útil de métodos de análise química. Devido aos resultados deste trabalho, sugere-se a adição do XR, armazenados em pilhas rasas, aos solos, para favorecer a degradação dos HPAs.

A segunda etapa desta tese forneceu novas perspectivas sobre o padrão de distribuição de HPAs no solo em que foram adicionados subprodutos do xisto como fertilizantes. Os resultados indicam que os HPAs, com dois, três e quatro anéis aromáticos apresentam as maiores contribuições. Ainda quando são comparadas as áreas de solo entre si, onde os subprodutos do xisto foram adicionados após um e dois anos, indicam que as concentrações de HPAs são menores nos solos que foram analisados dois anos após a mistura de XR, FX e CX terem sido adicionados como fertilizantes. Este comportamento deve-se provavelmente à degradação bacteriana ou volatilização dos HPAs de menor massa molar devido aos movimentos ascendentes. Ao serem comparadas as concentrações de HPAs extraídos com os níveis considerados seguros ambientalmente, definidos pelo Cetesb e pela US-EPA, observamos que estes atendem à legislação, estando bem abaixo dos limites máximos permitidos. Estes resultados são importantes para contribuir na gestão do uso de subprodutos de xisto como fertilizantes sem que haja riscos ambientais devido à presença de HPAs.

Para complementar os resultados obtidos, na terceira etapa desta tese foi analisado o comportamento e o movimento dos HPAs em água para avaliar o impacto ambiental destas espécies orgânicas em águas subterrâneas. Para tanto, foram realizados experimentos em batelada e em coluna de lixiviação e comparados com os valores limites estabelecidos em diferentes países: Brasil (NBR), Alemanha (DIN) e Estados Unidos (US-EPA). Os resultados indicam que os subprodutos do xisto podem ser usados como condicionadores de solo na agricultura, sem grande efeito poluente, estando as concentrações dentro da estabelecida pelas legislações. Para complementar estes resultados, foram realizados ensaios de inibição com a bactéria *Vibrio fischeri*, os quais se apresentaram satisfatórios, sem inibição. Isto significa que a gestão cuidadosa dos recursos e a utilização do método investigativo é um investimento sustentável, sem riscos para a saúde e o meio ambiente a curto prazo. No entanto, ainda assim sugere-se que a área continue sendo monitorada durante vários anos para que seja possível avaliar a ação dos SPX com o passar dos anos. Este estudo também demonstrou correlação inversa entre as concentrações de TOC com a concentração de HPAs, podendo isto ser justificado pela acomodação dos HPAs, espécies neutras e hidrofóbicas no interior dos espaços vazios das substâncias húmicas presentes nas amostras de solo, bem como nos subprodutos do xisto estudados, principalmente o xisto retornado

Ainda foi realizada investigação sobre a solubilização e a disponibilização de nutrientes nos solos em que os subprodutos do xisto foram adicionados, bem como nos subprodutos puros. O mesmo método de lixiviação em batelada e em coluna foi utilizado para investigar a presença dos nutrientes disponibilizados, na forma elementar. Os elementos boro, zinco, molibdênio e vanádio, que em altas concentrações são considerados tóxicos foram liberados abaixo das concentrações estabelecidas pela legislação brasileira de limites de toxicidade. Outros elementos como cálcio, magnésio, sódio e potássio são liberados em altas concentrações. As plantas necessitam destes nutrientes, e a utilização dos subprodutos do xisto atua como fonte dos nutrientes essenciais observando-se que a utilização destes materiais ao solo contribui na fertilidade do solo.

5. REFERÊNCIAS

ABDELMOUNAIM, B.; PIERRE, V.J. **The impact of thermal pre-treatment on oil shale attrition and fragmentation in fluidized bed combustion.** *Exp. Therm. Fluid. Sci.* **2004**, 28, 677-682.

ADAMS, M.J.; AWAJA, F.; BHARGAVA, S.; GROCOTT, S.; ROMEO, M. **Prediction of oil yield from oil shale minerals using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy.** *Fuel* **2005**, 84, 1986-1991.

AGARWAL T. **Concentration level, pattern and toxic potential of PAHs in traffic soil of Delhi, India.** *J. Hazard. Mater.* **2009**, 171, 894-900.

AGARWAL, T.; KHILLARE, P.S.; SHRIDHAR, V.; RAY, S. **Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India.** *J. Hazard. Mater.* **2009**, 163, 1033-1039.

AL-OTOOM, A.Y. **Utilization of oil shale in the production of Portland clinker.** *Cement Concrete Comp.* **2006**, 28, 3-11.

AL-OTOOM, A.Y.; SHAWABKEH, R.A.; AL-HARAHSEH, A.M.; SHAWAQFEH, A.T. **The chemistry of minerals obtained from the combustion of Jordanian oil shale.** *Energy* **2005**, 30, 611-619.

AL-QODAH, Z. **Adsorption of dyes using shale oil ash.** *Water Res.* **2000**, 34, 4295-4303.

AL-QODAH, Z.; SHAWAQFEH, A.T.; LAFI, W.K. **Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash.** *Desalination* **2007**, 208, 294-305.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Dispõe sobre procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** Ministério da Saúde – MS – 518/2004.

ARAÚJO, C.C.; YAMAMOT, J.K.; XBTIROLLA, S.P.; MADRUCCI, V.; TANKARD, A. **Tar sandstones in the Paraná basin of Brazil: structural and magmatic controls of hydrocarbon charge.** *Mar. Petrol. Geol.* **2005**, 22, 671-685.

ARRO, H.; PRIKK, A.; PIHU, T. **Calculation of qualitative and quantitative composition of Estonian oil shale and its combustion products. part 1. Calculation on the basis of heating value.** *Fuel* **2003**, 82, 2179-2195.

ATKINS, A.; BIGNAL, K.L.; ZHOU, J.L.; CAZIER, F. **Profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls from the combustion of biomass pellets.** *Chemosphere* **2010**, 78, 1385-1392.

AVID, B.; PUREVSUREN, B.; PATERSON, N.; ZHUO, Y.; PERALTA, D.; HEROD, A.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI, R. **An exploratory investigation of the performance of Shivee-Ovoo coal and Khoot oil shale from Mongolia.** *Fuel* **2004**, 83, 1105-1111.

BADIN, A.L.; FAURE, P.; BEDELL, J.P.; DELOLME, C. **Distribution of organic pollutants and natural organic matter in urban storm water sediments as a function of grain size.** *Sci. Total Environ.* **2008**, 403, 178-187.

BANDYOPADHYAY, S.; BHATTACHARYA, I.; GHOSH, K.; VARADACHARI, C. **New Slow-Releasing Molybdenum Fertilizer.** *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 1343-1349.

BANJOO, D.R.; NELSON, P.K. **Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments.** *J. Chromatogr. A* **2005**, 1066, 9-18.

BANSIWAL, A.K.; RAYALU, D.S.; LABHASETWAR, N.K.; JUWARKAR, A.A.; DEVOTTA, S. **Surfactant-Modified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus.** *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 4773-4779.

BARRON, A.R.; WURZBURGER, N.; BELLENGER, J.P.; WRIGHT, S.J.; KRAEPIEL, A.M.L.; HEDIN, L.O. **Molybdenum limitation of asymbiotic nitrogen fixation in tropical forest soils.** *Nature Geosci.* **2008**, 2, 42-45.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. **Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records.** *Estuar Coast Shelf S.* **1998**, 47, 77-90.

BERGENDAHL, J. **Batch Leaching Tests: Colloid Release and PAH Leachability.** *Soil Sediment Contam.* **2005**, 14, 527-543.

BERKOVICH, A.J.; YOUNG, B.R.; RAY, A.; SCHMIDT, J. **The effect of minerals on retorting enthalpies of some Australian Tertiary oil shales.** *Fuel* **1998**, 77, 987-993.

BHARGAVA, S.; AWAJA, F.; SUBASINGHE, N.D. **Characterisation of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques.** *Fuel* **2005**, 84, 707-715.

BLAHOVA, J.; KRUIKOVA, K.; KASIKOVÁ, B.; STIERAND P.; JURCIKOVA, J.; OCELKA, T.; SVOBODOVA, Z. **1-Hydroxypyrene–A Biochemical Marker for PAH Pollution Assessment of Aquatic Ecosystem.** *Sensors* **2010**, 10, 203-217.

BORBA, A.W.; MARASCHIN, A.J.; MIZUSAKI, A.M.P. **Stratigraphic analysis and depositional evolution of the neoproterozoic marica formation (southern Brazil): constraints from field data and sandstone petrography.** *Gondwana Res.* **2004**, 7, 871-886.

BRADHURST, D.H.; WORNER, H.K. **Evaluation of oil produced from the microwave retorting of Australian shales.** *Fuel* **1996**, 75, 285-288.

BROWN, R.S.; LUONG, J.H.T.; SZOLAR, O.H.J.; HALASZ, A.N. **Cyclodextrin-modified capillary electrophoresis: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soils.** *Anal. Chem.* **1996**, 68, 287-292.

BRUNETE, C.S.; MIGUEL, E.; TADEO, J.L. **Analysis of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry in sewage sludge from the Spanish area of Madrid.** *J. Chromatogr., A* **2007**, 1148, 219-227.

CAO, J.; ZHANG, Y.; HU, W.; YAO, S.; WANG, X.; ZHANG, Y.; TANG, Y. **The Permian hybrid petroleum system in the northwest margin of the Junggar Basin, northwest China.** *Mar. Petrol. Geol.* **2005**, 22, 331-349.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Dispõe sobre valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** Resolução Nº 195-2005- E.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.** Conama 357/2005.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses.** 2. Ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.

COTTIN, N.; MERLIN, G. **Removal of PAHs from laboratory columns simulating the humus upper layer of vertical flow constructed wetlands.** *Chemosphere* 2008, 73, 711-716.

DAVANZO, E.P.; PIANARO, S.A.; VIEIRA, V.; OBERMEIER, H. **Produção de tijolos pelo processo de auto-queima.** *Publ. UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng.* 2004, 10, 35-42.

DELAY, M. **Dynamische versus statische Elutionversuche – Ein Beitrag zur Beurteilung der Wiederverwertbarkeit von Abfallmaterialien.** Dissertation, 2010.

DELAY, M.; LAGER, T.; SCHULZ, H.D.; FRIMMEL, F.H. **Comparison of leaching tests to determine and quantify the release of inorganic contaminants in demolition waste.** *Waste Manage.* 2007, 27, 248–255.

DICK, D.P.; MANGRICH, A.S.; MENEZES, S.M.C.; PEREIRA, B.F. **Chemical and Spectroscopical Characterization of Humic Acids from two South Brazilian Coals of Different Ranks.** *J. Braz. Chem. Soc.* 2002, 13, 177-182.

DI-GIOVANNI, C.; DISNAR, J.R.; MACAIRE, J.J. **Estimation of the annual yield of organic carbon released from carbonates and shales by chemical weathering.** *Global Planet.Change* 2002, 32, 195-210.

DIJKSTRA, J.J.; MEEUSSEN, J.C.L.; COMANS, R.N.J. **Leaching of Heavy Metals from Contaminated Soils: An Experimental and Modeling Study.** *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4390-4395.

DIN – German Institute for Standardization. DIN 38414-4: German Standard Methods for the Examination of Water, Waste Water and Sludge; Sludge and Sediments (Group S); Determination of Leachability by Water (S4), 1984.

DIN – German Institute for Standardization. DIN EN 15527: German Standard Methods for Characterization of Waste – Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Waste Using Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS), **2008**.

DIN – German Institute for Standardization. DIN/EN/ISO 11348-2: German Standard Methods for Water quality – Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test), **2005**.

DOLATTO, R.G.; MESSERSCHMIDT, I.; PEREIRA, B.F.; OLIVEIRA, T.; PILLON, C.N.; ABATE, G. **Interaction of Phenol, *o*-Cresol, and *p*-Cresol with a Clay-Rich Soil Sample.** *J. Agric. Food Chem.* **2010**, 58, 2426-2432.

Eletronic site Available in <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/xisto.html>). Accessed in 2010, Dezember.

ENELL, A.; REICHENBERG, F.; EWALD, G.; WARFVINGE, P. **Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures.** *Chemosphere* **2005**, 61, 1529-1538.

ENELL, A.; REICHENBERG, F.; WARFVINGE, P.; EWALD, G. **A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil.** *Chemosphere* **2004**, 54, 704-715.

EPSTEIN, P. Mineral Metabolism. In: Bonner, J.; Varner, J.E. (eds.). **Plant Biochemistry**. London: Academic Press. p. 438 – 466, 1965.

EU - European Commission, Brussels, **2009**, for Assessing Legal Compliance with and Implementation of the Waste Acceptance Criteria and Procedures by the EU-15. Availably in http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/report_wac_annexes.pdf.

FABBRI, D.; ADAMIANO, A.; TORRI, C. **GC-MS determination of polycyclic aromatic hydrocarbons evolved from pyrolysis of biomass.** *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 397, 309-317.

FAN, D.; ZHANG, T.; YE, J.; PASAVA, J.; KRIBEK, B.; DOBES, P.; VARRIN, I.; ZAK, K. **Geochemistry and origin of tin–polymetallic sulfide deposits hosted by the**

Devonian black shale series near Dachang, Guangxi, China. *Ore Geol. Rev.* 2004, 24, 103-120.

FAUST, R. A. Toxicity Summary for Benzo(g,h,i) perylene. Oak Ridge National Laboratory, Chemical Hazard Evaluation Group. CAS Number: 191-24-2, 1994.

FERNANDES, R.B.A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F. Quantification of iron oxides in Brazilian latosols by diffuse reflectance spectroscopy. *R. Bras. Ci. Solo* 2004, 28, 245-257.

FERNANDES-MACHADO, N.R.C.; MIOTTO-BIGATÃO, D.M.M. Synthesis of Na–A and –X zeolites from oil shale ash. *Fuel* 2005, 84, 2289-2294.

FERNANDES-MACHADO, N.R.C.; MIOTTO-BIGATÃO, D.M.M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas. *Quim. Nova*. 2007, 30, 1108-1114.

FUKAMACHI, C.R.B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. Use of Fe³⁺ ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. *J. Coll. Inter. Sci.* 2007, 313(2), 537-541.

GAMST, J.; KJELDSSEN, P.; CHRISTENSEN, T.H. Determination of Solute Organic Concentration in Contaminated Soils Using a Chemical-equilibrium Soil Column System. *Water Air Soil Pollut.* 2007, 183, 377-389.

GUIMARÃES, E.; MANGRICH, A.S.; MACHADO, V.G.; TRAGHETTA, D.G.; LOBO, M.A. Criterious Preparation and Characterization of Earthworm-composts in View of Animal Waste Recycling. Part II. A Synergistic Utilization of RPE and ¹H NMR Spectroscopies on the Characterization of Humic Acids from Vermicomposts. *J. Braz. Chem. Soc.* 2001, 12, 734-741.

GUO, W.; HE, M.; YANG, Z.; LIN, C. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. *Chemosphere* 2007, 68, 93-104.

HAN, X.; JIANG, X.; CUI, Z. **Flowstructure and combustion characteristic of 65 t/h oil shale-fired circulating fluidized bed riser-2: Dilute phase.** *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 2533-2539b.

HAN, X.; JIANG, X.; WANG, H.; CUI, Z. **Study on design of Huadian oil shale-fired circulating fluidized bed boiler.** *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87*, 289-295a.

HANNI, R. **Energy and valuable material by-product from firing Estonian oil shale.** *Waste Manage.* **1996**, *16*, 97-99.

HERNÁNDEZ-CALDERON, I.; GONZALÉS-HERNÁNDEZ, J. **Espectroscopia no infravermelho de carvões minerais naturais e tratados termicamente.** *Rev. Bras. Física* **1982**, *12*, 161-188.

HUANG, B.; XIAO, X.; HU, Z.; YI, P. **Geochemistry and episodic accumulation of natural gases from the Ledong gas field in the Yinggehai Basin, offshore South China Sea.** *Org. Geochem.* **2005**, *36*, 1689-1702.

HUDAK, P.F. **Spontaneous combustion of shale spoils at a sanitary landfill.** *Waste Manage.* **2002**, *22*, 687-688.

JABER, J.O.; PROBERT, S.D.; BADR, O. **Energy and environmental issues for Jordan.** *Appl. Energ.* **1997**, *57*, 45-101.

JABER, J.O.; PROBERT, S.D.; WILLIAMS, P.T. **Modelling oil-shale integrated tri-generator behaviour: predicted performance and financial assessment.** *Appl. Energ.* **1998**, *60*, 1-20.

JACOBS, D.F.; SALIFU, K.F.; SEIFERT, J.R. **Growth and nutritional response of hardwood seedlings to controlled-release fertilization at outplanting.** *Forest Ecol. Manag.* **2005**, *214*, 28-39.

JAFFÉ, H.H. **Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy.** J. Wiley: New York, **1970**.

JIANG, S.Y.; YANG, J.H.; LING, H.F.; CHEN, Y.Q.; FENG, H.Z.; ZHAO, K.D.; NI, P. **Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in lower Cambrian black**

shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.* **2007**, 254, 217-228c.

JIANG, X.M.; HAN, X.X.; CUI, Z.G. **New technology for the comprehensive utilization of Chinese oil shale resources.** *Energy* **2007**, 32, 772-777a.

JIANG, X.M.; HAN, X.X.; CUI, Z.G. **Progress and recent utilization trends in combustion of Chinese oil shale.** *Progress in Energy and Combustion Science* **2007**, 33, 552-579b.

JIANG, Y.-F.; WANG, X.-T.; WANG, F.; JIA, Y.; WU, M.-H.; SHENG, G.-Y.; FU, J.-M. **Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China.** *Chemosphere* **2009**, 75, 1112-1118.

JOHANNES, I.; KRUSEMENT, K.; VESKI, R. **Evaluation of oil potential and pyrolysis kinetics of renewable fuel and shale samples by Rock-Eval analyzer.** *J. Anal. Appl. Pyroly.* **2007**, 79, 183-190.

JONES, C.C.; CHUGHAI, A.R.; MURUGAVEL, B.; SMITH, D.M. **Effects of air/fuel combustion ratio on the polycyclic aromatic hydrocarbon content of carbonaceous soots from selected fuels.** *Carbon*. **2004**, 42, 2471-2484.

KABLAN, M.M.; ALKHAMIS, T.M. **An experimental study for a combined system of tar sand, oil shale, and olive cake as a potential energy source in Jordan.** *Biomass Bioenerg.* **1999**, 17, 507-515.

KEIJZER, T.H.J.S.; MIDDELDORP, P.F.; VAN ALPHEN, M.; VAN DER LINDE, P.R.; LOCH, J.P.G. **Desorption Behaviour of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Harbour Sludge from the Port of Rotterdam, the Netherlands.** *Water Air Soil Poll.* **2002**, 136, 361-385.

KHRAISHA, Y.H. **Batch combustion of oil shale particles in a fluidized bed reactor.** *Fuel Process. Technol.* **2005**, 86, 691-706.

KIM, D.; KUMFER, B.M.; ANASTASIO, C.; KENNEDY, I.M.; YOUNG, T.M. **Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification.** *Chemosphere* **2009**, 76, 1075-1081.

KLEIN, J.; PFEIFER, F.; SCHACHT, S.; SINDER, CH. **Environmental aspects of bioconversion process.** *Fuel Process. Technol.* **1997**, 52, 17-25.

KÖK, M.V.; PAMIR, M.R. **Comparative pyrolysis and combustion kinetics of oil shales.** *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2000**, 55, 185-194.

KÖK, M.V.; PAMIR, M.R. **Pyrolysis and combustion studies of fossil fuels by thermal analysis methods.** *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**, 35, 145-156.

KOSKELA, S.; SEPPALA, J.; LIPP, A.; HILTUNEN, M.R.; POLD, E.; TALVE, S. **Estonian electricity supply scenarios for 2020 and their environmental performance.** *Energ. Policy* **2007**, 35, 3571-3582.

LABECKAS, G.; SLAVINSKAS, S. **Performance and exhaust emission characteristics of direct-injection diesel engine when operating on shale oil.** *Energ. Convers. Manage.* **2005**, 46, 139-150 .

LAGER, T.; DELAY, M.; KARIUS, V.; HAMER, K.; FRIMMEL, F.H.; SCHULZ, H.D. **Determination and quantification of the release of inorganic contaminants from municipal waste incineration ash.** *Acta hydrochim. hydrobiol.* **2006**, 34, 73–85.

LEGRET, M.; ODIE, L.; DEMARE, D.; JULLIEN, A. **Leaching of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from reclaimed asphalt pavement.** *Water Res.* **2005**, 39, 3675-3685.

LI, K.; LANDRIAULT, M.; FINGAS, M.; LLOMPART, M. **Accelerated solvent extraction (ASE) of environmental organic compounds in soils using a modified supercritical fluid extractor.** *J. Hazard. Mater.* **2003**, 102, 93-104.

LI, S.; YUE, C. **Study of pyrolysis kinetics of oil shale.** *Fuel* **2003**, 82, 337-342.

LI, X.; TAO, S.; LIU, W.; LI, X.; CHEN, H.; WU, S. **Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and its influence on surface soil contamination in Tianjin, China.** *J. Environ. Monit.* **2010**, 12, 952-957.

LOGANATHAN, P.; HEDLEY, M.J.; BRETHERTON, M.R.; ROWARTH, J.S. **Accounting for particle movement when assessing the dissolution of slow release fertilizers in field soils.** *Nutr. Cycl. Agroecosys.* **2004**, 70, 77-84.

LOIBNER, A.P.; SZOLAR, O.H.J.; BRAUN, R.; HIRMAN, D. **Toxicity Testing of 16 Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons using Lumistox®.** *Environ. Toxicol. Chem.* **2004**, 23, 557-564.

LOMBARDI, K.C.; MANGRICH, A.S.; WYPYCH, F.; RODRIGUES-FILHO, U.P.; GUIMARÃES, J.L.; SCHREINER, W.H. **Sequestered carbon on clay mineral probed by electron paramagnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy.** *J. Coll. Interf. Sci.* **2006**, 295, 135-140.

LUDWIG, B.; KHANNA, K.; PRENZEL, J.; BEESE, F. **Heavy metal release from different ashes during serial batch tests using water and acid.** *Waste Manage.* **2005**, 25, 1055-1066.

LUIK, A.; LUIK, L.; TIHKMA, L.; VINK, N. **Parallels between slow pyrolysis of Estonian oil shale and forest biomass residues.** *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, 79, 205-209.

MALAVOLTA, E. **ABC da adubação.** Piracicaba: Editora Agronômica 'Ceres', LTDA, 4.ed, **1979**.

MANGRICH, A.S.; LERMEN, A.W.; SANTOS, E.J.; GOMES, R.C.; COELHO, R.R.R.; LINHARES, L.F.; SENESI, N. **Electron paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopic evidence for copper porphyrin in actinomycete melanins.** *Biol. Fertil. Soils* **1998**, 26, 341-345.

MARTINEZ, E.; GXB, M.; LACORTE, S.; BARCELÓ, D. **Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels.** *J. Chromatogr. A* **2004**, 1047, 181-188.

MASTANDREA, C.; CHICHIZOLA, C.; LUDUEÑA, B.; SÁNCHEZ, H.; ÁLVAREZ, H.; GUTIÉRREZ, A. **Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos.** *Acta Bioquim. Clin. Lationam.* **2005**, 39, 27-36.

MASTANDREA, C.; CHICHIZOLA, C.; LUDUEÑA, B.; SÁNCHEZ, H.; ÁLVAREZ, H.; GUTIÉRREZ, A. **Polyaromatic hidrocarbons: Helath risk and biomarkers.** *Acta Bioquím. Clin. Lationam.* **2005**, 39, 27-36b.

MCBRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of Soils**, Oxford University Press. N.Y., **1994**.

MERIAN, E. **Metals and Their Compounds in the Enrinovemt. Occurrence, Analysis, and Biological Relevance.** Wiley VCH, New York, pp. 311–418, **1991**.

MEUDEEC, A.; DUSSAUZE, J.; JOURDIN, M.; DESLANDES, E.; POUPART, N. **Gas chromatographic–mass spectrometric method for polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in plant biota.** *J. Chromatogr., A* **2006**, 1108, 240-247b.

MORILLO, E.; ROMERO, A.S.; MADRID, L.; VILLAVERDE, J.; MAQUEDA, C. **Characterization and sources of paths and potentially toxic metals in urban environments of Sevilla (Southern Spain).** *Water Air Soil Pollut.* **2008**, 187, 41-51.

MURI, G.; WAKEHAM, S.G. **Effect of depositional regimes on polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Bled (NW Slovenia) sediments.** *Chemosphere* **2009**, 77, 74-79.

NBR – Padronização Brasileira, que dispõe sobre a classificação de resíduos sólidos, ABNT/NBR 10004/2004.

NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): Uma revisão metodológica.** *Quim. Nova* **2000**, 23, 765-773.

NICOLINI, J.; PEREIRA, B.F.; PILLON, C.N.; MACHADO, V.G.; LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B.; MANGRICH, A.S. **Characterization of Brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioners for food and agro-energy production.** *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2010**, v:pp-pp. Manuscript in press. doi: 10.1016/j.jaap.2010.11.001.

NICOLINI, K.P.; FUKAMACHI, C.R.B.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. **Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects.** *J. Coll. Interf. Sci.* **2009**, 339, 474-479a.

NICOLINI, K.P.; LOMBARDI, K.C., SCHREINER, W.H., MAZZARO, I.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A.S. **Evidence of weathering stages of phyllosilicates from biotite/muscovite to kaolinite, probed by RPE spectroscopy.** *Miner. Petrol.* **2009**, *97*, 139-144b.

NIST – National Institute of Standard and Technology. Available in <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html> Accessed in 2010, Dezember.

NOVOTNY, E.H.; BLUM, W.E.H.; GERZABEK, M.H.; MANGRICH, A.S. **Soil management system effects on size fractionated humic substances.** *Geoderma* **1999**, *92*, 87-109.

NUNES, F.M.N.; VELOSO, M.C.C.; PEREIRA, P.A.P.; DE ANDRADE, J.B. **Gas-phase ozonolysis of the monoterpenoids (S)-(+)-carvone, (R)-(-)-carvone, (-)-carveol, geraniol and citral.** *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 7715-7730.

OJA, V. **Characterization of tars from Estonian Kukersite oil shale based on their volatility.** *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2005**, *74*, 55-60.

PALMER, S.J.; JAGANNADHA, R.B.; FXBT, R.L. **Characterisation of red mud by UV-VIS-NIR spectroscopy.** *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* **2009**, *71(5)*, 1814-1818.

PÉDROT, M.; DIA, A.; DAVRANCHE, M.; COZ, M.B.L.; HENIN, O.; GRUAU, G. **Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface.** *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *325*, 187-197.

PEREIRA, H.S.; VITTI, G.C.; KORDORFER, G.H. **Comportamento de diferentes fontes de silício no solo e na cultura do tomateiro.** *Rev. Bras. Ci. Solo* **2003**, *27*, 101-108.

PEREIRA, I.S.; ANTUNES, L.E.C.; SILVEIRA, C.A.P.; MESSIAS, R.S.; GARDIN, J.P.P.; SCHNEIDER, F.C.; PILLON, C.N. **Caracterização Agronômica da Amoreira-preta Cultivada no Sul do Estado do Paraná.** *Embrapa Documentos* **2009**, *171*, SSN 1806-9193.

PEREIRA, P.A.P.; DE ANDRADE, J.B.; MIGUEL, A.H. **Determination of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter by HRGC-MS after extraction by sonication.** *Anal. Sci.* **2001**, *17*, 1229-1231.

PEREIRA, P.A.P.; DE ANDRADE, J.B.; MIGUEL, A.H. **Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil.** *J. Environ. Monit.* **2002**, *4*, 558-561.

PETITGIRARD, A.; DJEHICHE, M.; PERSELLO, J.; FIEVET, P.; FATIN-ROUGE, N. **PAH contaminated soil remediation by reusing an aqueous solution of cyclodextrins.** *Chemosphere* **2009**, *75*, 714-718.

PETROBRAS. Available in:
www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/six/conheca/conheca.html.
 Accessed in 2010, October.

PETROBRAS. Availably in:
<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/Petrosix/portugues/processo/index.asp>.
 Accessed in 2010, Dezember.

PIMENTEL, P.M.; SILVA Jr. C.N.; MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D.M. **Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução.** *Cerâmica* **2006**, *52*, 194-199.

QIN, S.; DAI, J.; LIU, X. **The controlling factors of oil and gas generation from coal in the Kuqa depression of Tarim Basin, China.** *Int. J. Coal. Geol.* **2007**, *70*, 255-263.

RAIJ, B.V. **Fertilidade do solo e adubação.** Piracicaba – São Paulo: Ceres, Patafos, **1991**.

ROSKAM, G.D.; COMANS, R.N.J. **Availability and leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons: Controlling process and comparison of testing methods.** *Waste Manage.* **2009**, *29*, 136-142.

ROSSEL, R.A.V.; WALVOORT, T.D.J.J.; MCBRATNEYA, A.B.; JANIKC, L.J.; SKJEMSTAD, J.O. **Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties.** *Geoderma* **2008**, *131*, 59–75.

ROUSSAT, N.; MEHU, J.; ABDELGHAFOR, M.; BRULA, P. **Leaching behavior of hazardous demolition waste.** *Waste Manage.* **2008**, 28, 2032-2040.

SANTONA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. **Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals.** *Journal of Hazard. Mater.* **2006**, 136, 324-329.

SANTOS, A.H.; MELNICK, V.; OLIVEIRA, M.G.; RODRIGUES, A.M.; BERG, E.A.T.; PIANARO, S.A. **Caracterização tecnológica de rejeitos industriais de xisto para fabricação de grês vermelho.** *Ceram. Ind.* **2005**, 10, 41-45.

SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Edgard Blücher, **1992** 3^o Ed., V.3.

SANTOS, P.S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras.** EdUSP: Sao Paulo, **1975**.

SCHLAUTMAN, M.A.; MORGAN, J.J. **Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials.** *Environ. Sci. Technol.* **1972**, 27, 961-969.

SHAVIT, U.; REISS, M.; SHAVIV, A. **Wetting mechanisms of gel-based controlled-release fertilizers.** *J. Control. Release* **2003**, 88, 71-83.

SHERMAN, D.M.; WAITE, T.D. **Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near-IR to near-UV.** *Am. Mineral.* **1985**, 70, 1262-1269.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 2. Ed., John Wiley & Sons, New York, **1968**.

SIMPSON, M.J.; CHEFETZ, B.; DESHMUKH, A.P.; HATCHER, P.G.; PATRICK, G. **Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions and sedimentary organic matter characteristics in contaminated, coastal sediments from Pensacola Bay, Florida.** *Mar. Environ. Res.* **2005**, 59, 139-163.

SMITH, K.E.C.; NORTHCOTT, G.L.; JONES, K.C. **Influence of the extraction methodology on the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pasture vegetation.** *J. Chromatogr. A* **2006**, 1116, 20-30.

SOUSA, E.T.; RODRIGUES, F.M.; MARTINS, C.C.; OLIVEIRA, F.S.; PEREIRA, P.A.; DE ANDRADE, J.B. **Multivariate optimization and HS-SPME/GC-MS analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of *Capsicum chinense* sp. Peppers.** *Microchem. J.* **2006**, 82, 142-149.

SOUSA, J.J.F.; VUGMAN, N.V.; NETO, C.C. **Free radical transformations in the irati oil shale due to diabase intrusion.** *Org. Geochem.* **1997**, 26, 183-189.

SUSIN, C.P.; SOUZA, E.J.J.; FÓFANO, S. **Análise térmico-estrutural de sistema de pirólise de xisto do processo Petrosix.** *International Conference about “Evaluación de Integridad y Extensión de Vida de Equifos”* **2002**, Salvador-Brazil,.

THIKMA, L.; TAMVELIUS, H.; LUIK, L. **Coprocessing of heavy shale oil with polyethylene waste.** *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, 79, 191-195.

TOOMIK, A.; LIBLIK, V. **Oil shale mining and processing impact on landscapes in north-east Estonia.** *Landscape Urban Plan.* **1998**, 41, 285-292.

TUNEGA, D.; GERZABEK, M.H.; HABERHAUER, G.; TOTSCHE, K.U.; LISCHKA, H. **Model study on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on goethite.** *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 330, 244-249.

US EPA - Microwave Extraction – Method 3546, **2007**.

US EPA - Polynuclear Aromatic Hydrocarbons – Method 8100, **1986**.

US EPA - Semi volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) – Method 8270c, **1996**.

US EPA - Ultrasonic Extraction – Method 3550, **2007**

US EPA – Silica gel clean up - Method 3630C, **1996**.

VÄISÄNEN, A.; ILANDER, A. **Optimization of operating conditions of axially and radially viewed plasmas for the determination of trace element concentrations from ultrasound-assisted digests of soil samples contaminated by lead pellets.** *Anal. Chim. Acta* **2006**, 570, 93-100.

VAN DER SLOOT, H.A. **Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification.** *Waste Manage.* **1996**, *16*, 65–81.

VÁSQUEZ-MURRIETA, M.S.; MIGUELES-GARDUÑO, I.; FRANCO-HERNÁNDEZ, O.; GOVAERTS, B.; DENDOOVEN, L. **C and N mineralization and microbial biomass in heavy-metal contaminated soil.** *Eur. J. Soil Biol.* **2006**, *42*, 89-98.

WANG, D-G.; YANG, M.; JIA, H.L.; ZHOU, L.; LI, Y-F. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Street Dust and Surface Soil: Comparisons of Concentration, Profile, and Source.** *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2009**, *56*, 173-180a.

WANG, Y.; LI, M.; PANG, X.; ZHANG, S.; SHI, D.; DONGXIA. **Fault-fracture mesh petroleum plays in the Zhanhua depression, Bohai Bay Basin: Part 1. Source rock characterization and quantitative assessment.** *Org. Geochem.* **2005**, *36*, 183-202.

WANG, Y.; LIU, C.S; LI, F.B; LIU, C.P.; LIANG, J.B. **Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by iron oxide in solid phase.** *J. Haz.Mat.* **2009**, *162*, 716-723b.

WATERS: The Liquid Chromatography People – Tabela para uso de solventes.

WU, L.; LIU, M.; LIANG, R. **Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention.** *Bioresource Technol.* **2008**, *99*, 547-554.

YANG, X.M.; BAS, M.J.L. **Chemical compositions of carbonate minerals from Bayan Obo, Inner Mongolia, China: implications for petrogenesis.** *Lithos* **2004**, *72*, 97-116.

YOFFE, O.; NATHAN, Y.; WOLFARTH, A.; COHEN, S.; SHOVAL, S. **The chemistry and mineralogy of the Negev oil shale ashes.** *Fuel* **2002**, *81*, 1101-1117.

ZIELINSKA, B.; SAGEBIEL, J.; ARNOTT, W.P.; ROGERS, C.F.; KELLY, D.E.; WAGNER, D.A.; LIGHTY, J.S.; SAROFIM, A.F.; PALMER, G. **Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions.** *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 2557-2567.

ANEXO 1

Informações Acadêmicas

Lista de disciplinas cursadas e seus respectivos conceitos

Código da disciplina	Nº de créditos	Disciplinas cursadas	Conceito	Ano
CQ716 19992	8	Química Inorgânica Avançada	A	2007
CQ763 19992	6	Métodos Espectoscópicos I	C	
CQ71	5	Química do Solo	A	
CQ735 19992E	2	Metodologia do Ensino de Química no 3º Grau	A	2008
CQ736 19992N	4	Tratamento de efluentes	A	
CQ736 19992P	4	A química inorgânica em fertilizantes de liberação lenta	A	
CQ 785	2	Seminários IV	A	2009
CQ 781	1	Prática de Docência em Química	A	
Total de créditos realizados no PPGQ/UFPR	32			

Além das disciplinas listadas acima, obtive convalidação de 18 (dezoito) créditos correspondentes ao título de Mestre, concedida pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química em 02 de julho de 2007. **Totalizando 50 créditos acadêmicos.**

ANEXO 2

Produção Bibliográfica

a) Resumos e painéis apresentados em congresso

1. Mangrich, A.S.; Nicolini, J.; Pereira, B.; Pillon, Clenio. **Estudo dos subprodutos de processamento industrial do xisto para a remoção de hidrocarbonetos poliaromáticos.** *VII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas*, Florianópolis-SC 2007.

2. Nicolini, J.; Conceição, L.S.; Pereira, B.F.; Pillon, C.N.; Silveira, C.A.S.; Andrade, J.B.; Machado, V.G.; Mangrich, A.S. **Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) nos subprodutos do xisto.** *31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia-SP, 2008.

3. Nicolini, J.; dos Santos, J.V.; Pereira, B.F.; Pillon, C.N.; Silveira, C.A.S.; Andrade, J.B.; Machado, V.G.; Mangrich, A.S. **Determinação da relação goetita/hematita nos subprodutos do xisto utilizando Espectroscopia de UV-VIS por Refletância Difusa.** *XVI Encontro de Química da Região Sul (16-SBQsul)*, Blumenau-SC, 2008.

4. Nicolini, J.; Pereira, B.; Pillon, C.; Silveira, C. A. P.; Sembrintzki, R.; Reichert, U.; Andrade, J. B.; Machado, V. G.; Abbt-Braun, G.; Frimmel, F. H. **Lixiviação de nutrientes e traços de metais de amostras de solo e subprodutos do xisto como condicionadores de solo.** *VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, (VIII EBSH)*, Pelotas-RS, 2009.

5. Nicolini, J.; Pereira, B.; Delay, M.; Abbt-Braun, G.; Frimmel, F. H.; Mangrich, A. S. **Modelagem matemática na avaliação da dinâmica de sorção de metais em diferentes matrizes.** *VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, (VIII EBSH)*, Pelotas-RS, 2009.

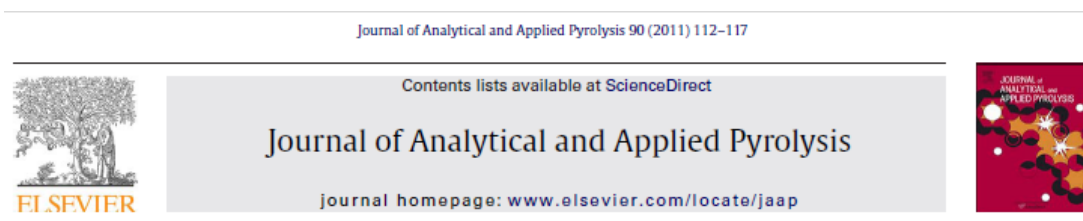
6. Nicolini, J.; Pereira, B.; Pillon, C.; Silveira, C.A.P.; Sembrintzki, R.; Machado, V. G.; Andrade, J. B.; Mangrich, A. S.; Abbt-Braun, G.; Frimmel, F.H. **Boro e zinco encontrados em subprodutos da industrialização do xisto utilizados como**

micronutrientes na agricultura. 32^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza-CE, 2009.

7. Nicolini, J.; Pereira, B.; Pillon, C.; Silveira, C.A.P.; Weber, M.; Machado, V.G.; Andrade, J.B.; Mangrich, A.S.; Abbt-Braun, G.; Frimmel, F.H. **Estudo da interação entre solo e subprodutos do xisto utilizando cromatografia por exclusão e carbono orgânico dissolvido.** XVII Encontro de Química da Região Sul (17-SBQSul), Rio Grande-RS, 2009.

8. Nicolini, J.; Matsui M.; Côcco, L.C.; Yamamoto, C.I.; Lopes, W.A.; de Andrade, J.B.; Mangrich, A.S. **Análise de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) em solos que utilizaram subprodutos do xisto como condicionadores.** XVIII Encontro de Química da Região Sul (18-SBQSul), Curitiba-PR, 2010.

b) Artigo Publicado:



Characterization of Brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioners for food and agro-energy production

Jaqueline Nicolini^a, Betânia Fraga Pereira^b, Clênio Nailto Pillon^b, Vanderlei Gageiro Machado^c, Wilson Araujo Lopes^{d,e}, Jailson Bittencourt de Andrade^{d,e}, Antonio Salvio Mangrich^{a,e,*}

^a Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, UFPR, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

^b EMBRAPA Clima Temperado, 96001-970 Pelotas, RS, Brazil

^c Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

^d Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA, 40170-290 Campus de Ondina, Salvador, BA, Brazil

^e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia: Energia & Ambiente, 40170-290 Salvador, BA, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 April 2010

Accepted 3 November 2010

Available online 12 November 2010

Keywords:

Shale pyrolysis

PAH analysis

Iron oxides

Kaolinite formation

ABSTRACT

The Brazilian oil shale byproducts resulting from the Petrosix pyrolysis (retortage) process were submitted to a set of analytical techniques to evaluate their possible use as agricultural soil conditioners. Liquid dichloromethane extracts from the solid samples were analyzed using capillary column gas chromatography–mass spectrometry. The results showed that of the 16 PAHs designated by the U.S. EPA as priority pollutants, only phenanthrene, fluorene and naphthalene, present in the retorted oil shale sample taken from inside storage piles; benzo[k]fluoranthene, present in the dolomite limestone layer between the two layers of oil shale in the mine structure; and naphthalene, present in powdered raw oil shale, were above the limits established by the EPA. The solid Brazilian oil shale byproduct samples were also analyzed by X-ray diffractometry (XRD), diffuse reflectance ultraviolet–visible spectroscopy (DRUV–VIS), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. The XRD analysis showed that the pyrolysis process produces a “weathering” transformation, for example with the appearance of kaolinite diffraction lines in the retorted samples. The DRUV–VIS and XRF spectroscopy results indicated iron oxide goethite interactions with the PAHs present in the solid samples studied. The EPR spectroscopy showed that the samples row oil shale ($g=2.0044$) and the powder oil shale ($g=2.0035$), before the dichloromethane extraction, presented organic free radical signals associated with oxygen atoms. The other Brazilian oil shale byproduct samples, before and after the dichloromethane extraction, showed organic free radical signals associated with carbon atoms ($g=2.0022$ – 2.0031).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.